PGS.TS. CAO MINH THÌ
TS. NGUYỄN VIỆT LONG & ThS. PHẠM VĂN VIỆT

NANO KIM LOẠI & OXIT KIM LOẠI



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

Pgs.Ts. CAO MINH THÌ - Ts. NGUYỄN VIỆT LONG
Ths. PHẠM VĂN VIỆT

NANO KIM LOẠI
VÀ
ÔXÍT KIM LOẠI



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

Pgs.Ts. CAO MINH THÌ - Ts. NGUYỄN VIỆT LONG
Ths. PHẠM VĂN VIỆT

NANO KIM LOẠI
VÀ
ÔXÍT KIM LOẠI

Chịu trách nhiệm xuất bản : PHẠM NGỌC KHÔI
Biên tập : TRƯƠNG THANH SƠN
PHẠM THỊ MAI
Sửa bài : PHẠM THỊ MAI
Vẽ bìa : HẢI TRẦN

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC KỸ THUẬT
70 TRẦN HƯNG ĐẠO – HÀ NỘI
CHI NHÁNH NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
28 Đồng Khởi, 12 Hồ Huấn Nghiệp – Quận 1 – TP. Hồ Chí Minh
ĐT: (08) 38225062 – 38296628

In 1000 cuốn khổ 14,5 cm × 20,5 cm tại Công ty cổ phần văn hóa Tân Bình.
Số đăng ký kế hoạch xuất bản:235-2012/CXB/424-13/KHKT ngày 6/3/2012.
Quyết định xuất bản số:202/QĐXB-NXBKHKT cấp ngày 26 tháng 10 năm 2012.
In xong và nộp lưu chiểu tháng 11 năm 2012.

LỜI NÓI ĐẦU

Nhóm tác giả của cuốn sách này muốn giới thiệu với quý độc giả những thành tựu mới trong lĩnh vực khoa học và công nghệ nano, tiêu biểu là các hạt nano kim loại và nano oxít kim loại.

Nội dung cuốn sách trình bày một số khái niệm cơ bản của các hiệu ứng xảy ra trên kích thước nano, đồng thời đi sâu vào phân tích cơ chế hình thành và phát triển các hạt nano, qua đó giới thiệu một số ứng dụng điển hình của các cấu trúc này.

Mong rằng cuốn sách sẽ đem lại cho quý độc giả những điều thú vị về một lĩnh vực mà theo nhóm tác giả là trong vài thập niên tới sẽ có nhiều công trình nghiên cứu mang tính đột phá, nhằm đưa ra các ứng dụng thực tiễn cho đời sống con người.

Nhóm tác giả chân thành cám ơn ông Hồ Ngọc Minh và Ths. La Phan Phương Hạ đã hỗ trợ một số tài liệu quan trọng giúp hoàn thiện quyển sách này.

Trong lần xuất bản đầu tiên, cuốn sách không thể tránh khỏi các thiếu sót. Nhóm tác giả mong nhận được thật nhiều góp ý chân thành của quý độc giả.

Mọi thư từ góp ý, vui lòng gửi về địa chỉ:

1. **Pgs.Ts. Cao Minh Thì** - Hội Vật lý Tp. Hồ Chí Minh.

Địa chỉ: Số 12 (lầu 5) Nam Kỳ Khởi Nghĩa, P. Nguyễn Thái Bình, Quận 1, Tp. Hồ Chí Minh, Email: hoivatlyhcm@gmail.com.

2. **Ts. Nguyễn Việt Long** - Bộ môn phân tử và khoa học vật liệu – Trường Đại học Kyushu, Nhật Bản.

Địa chỉ: 6-1 Kasugakouen, Kasuga, Fukuoka 816-8580, Nhật Bản, Email: nguyenviet_long@yahoo.com.

3. **Ths. Phạm Văn Việt** - Khoa Khoa học Vật liệu – Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học quốc gia Tp. Hồ Chí Minh.

Địa chỉ: Phòng 305, Tòa nhà F - 227 Nguyễn Văn Cừ, Phường 4, Quận 5, Tp. Hồ Chí Minh, Email: pvviet@hcmus.edu.vn.

Nhóm tác giả

MỤC LỤC

Chương 1

Nhập môn công nghệ nano

Chương 2

Hạt kim loại cấu trúc nano

Chương 3

Vật liệu ôxit kim loại cấu trúc nano

Chương 4

Thực nghiệm tổng hợp các hạt nano kim loại quý

CÁC TỪ VIẾT TẮT

Từ viết tắt	Nghĩa tiếng Anh	Nghĩa tiếng Việt
SEM	Scanning Electron Microscope	Kính hiển vi điện tử quét
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy	Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường
TEM	Transmission Electron Microscopy	Kính hiển vi điện tử truyền qua
HRTEM	High-Resolution Transmission Electron Microscopy	Kính hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao
EG	Etylen Glycol	
FCC	Face-Centered Cubic	Lập phương tâm diện
AFM	Atomic Force Microscope	Kính hiển vi lực nguyên tử
SP	Surface Plasmon	Cộng hưởng Plasmon
SPR	Surface Plasmon Resonance	Cộng hưởng Plasmon bề mặt
PVP	Poly Vinyl Pyrrolidone	

CHƯƠNG 1

NHẬP MÔN CÔNG NGHỆ NANO

Trong chương này, chúng tôi sẽ nêu khái quát một số khái niệm cơ bản về khoa học và công nghệ nano, các cách phân loại vật liệu nano, tính chất đặc biệt của loại vật liệu này. Ngoài ra, chúng tôi có bổ sung thêm phần cấu trúc tinh thể của vật rắn và giới thiệu các phép phân tích cơ bản dùng trong nghiên cứu các loại vật liệu vô cơ cấu trúc nano nói chung, và hạt kim loại, ôxit kim loại cấu trúc nano nói riêng.

1.1. GIỚI THIỆU VỀ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ NANO

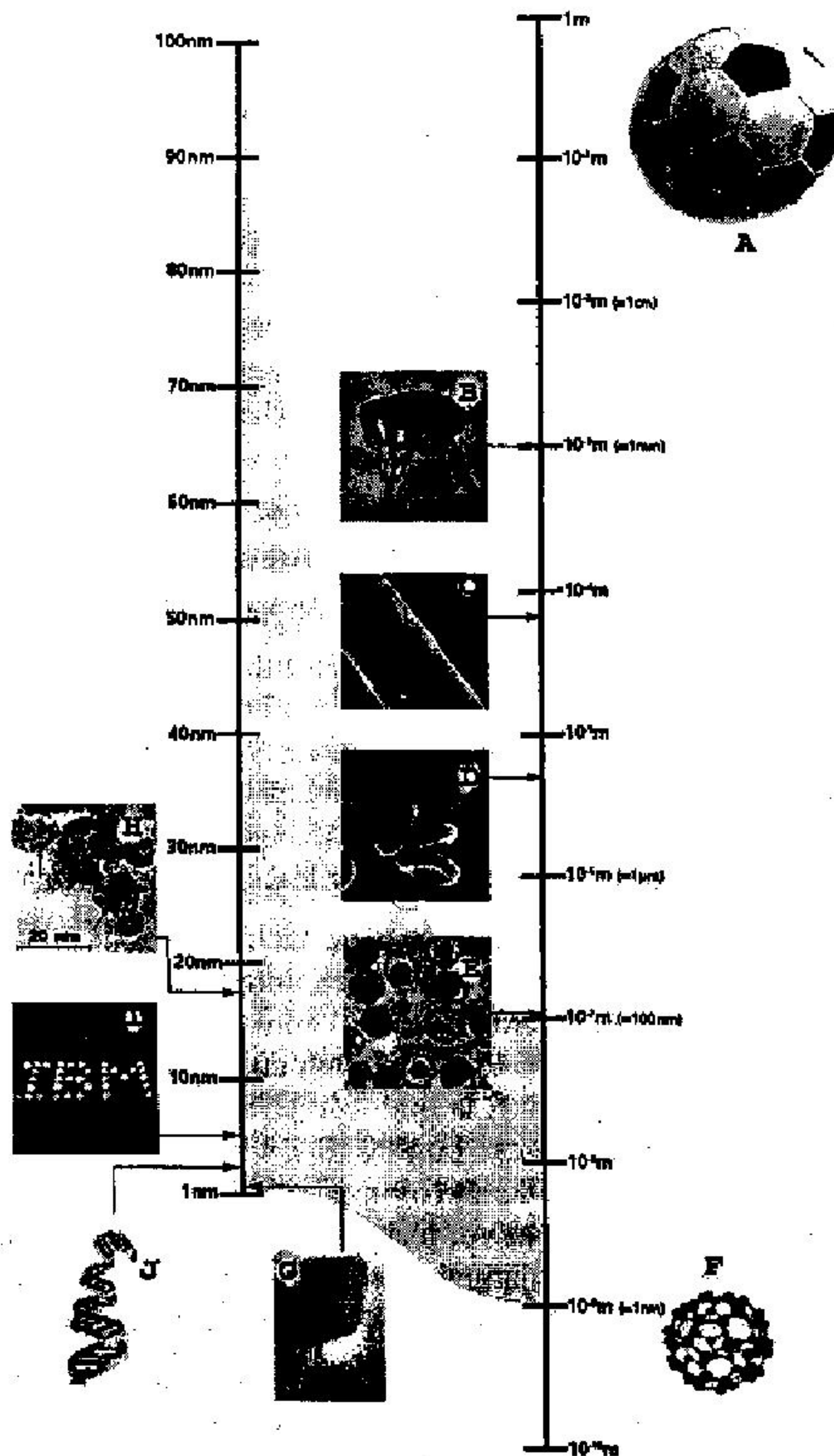
Ý tưởng cơ bản về công nghệ nano được đưa ra bởi nhà vật lý học người Mỹ Richard Feynman vào năm 1959, ông cho rằng khoa học đã đi vào chiều sâu của cấu trúc vật chất đến từng phân tử, nguyên tử vào sâu hơn nữa. Nhưng thuật ngữ "công nghệ nano" mới bắt đầu được sử dụng vào năm 1974 do Nario Taniguchi một nhà nghiên cứu tại trường đại học Tokyo sử dụng để đề cập khả năng chế tạo cấu trúc vi hình của mạch vi điện tử.[1]

Trong đơn vị đo lường, chúng ta đã biết: 1 m = 1000 mm (hay 10^3 mm) = 1.000.000 µm = 1.000.000.000 nm (nano mét). Hay nói ngược lại: 1 mm = 10^{-3} m, 1 µm = 10^{-6} m, và 1 nm = 10^{-9} m.

Tùy theo kích thước, vật chất có thể được phân loại thành các nhóm khác nhau. Vật chất vĩ mô có thể nhìn thấy bằng mắt thường, trong khi các phân tử và nguyên tử thuộc về thế giới vi mô với các kích thước nhỏ hơn 1 nm. Thế giới của các hạt ở tầm trung mô (chẳng hạn như các loại vi trùng và các tế bào có thể quan sát được bằng kính hiển vi) được xem như là khổng lồ đối với các hạt nano.

Hình 1.1 minh họa khái quát về kích thước của một số vật chất, trong đó hình A là quả bóng với kích thước khoảng 22 cm; B là hình con bọ chét với kích thước khoảng 1 mm; C là hình một sợi tóc người có đường kính 80 µm; D là hình ảnh của một tế bào hồng cầu với kích thước khoảng 7 µm; E là hình các phân tử vi rút Icosahedral (150 nm); F là hình ảnh của các-bon 60 (0,7 nm); G là ảnh TEM của ống than nano các-bon đơn thành (rộng xấp xỉ 1,4 nm và dài khoảng vài mm); H là tổ hợp Platinum với phân tử TiO_2, trong đó Platinum có đường kính nhỏ hơn 3 nm; I là hình ảnh chữ IBM, mỗi kí tự khoảng 5 nm; và hình J là hình ảnh của chuỗi DNA (rộng xấp xỉ 2 nm).

Hiện nay, các nhà khoa học đã chế tạo thành công rất nhiều loại vật liệu ở kích thước nano, trong đó có thể kể đến là các kim loại hoặc á kim có kích thước nano. Những vật liệu này có những tính chất hóa học, vật lý đặc biệt và khác hẳn với vật chất ở kích thước thông thường.



Hình 1.1: Minh họa sự phân loại thế giới hạt nhỏ theo kích thước. [2]

Các tính chất đặc biệt của vật liệu ở kích thước nano đã và đang là một trong những trọng tâm của nghiên cứu khoa học hiện đại nhằm mục đích đưa ra những ứng dụng công nghệ tiên tiến nhất để phục vụ lợi ích của con người.

Dưới đây, chúng ta sẽ làm quen với một số khái niệm về Khoa học nano, công nghệ nano, vật liệu nano, v.v...

1.1.1. Khoa học nano

Là ngành khoa học nghiên cứu về các hiện tượng, sự can thiệp vào các vật liệu với quy mô nguyên tử, phân tử và đại phân tử. Quy mô này tương ứng với kích thước vào cỡ vài nano mét cho đến vài trăm nano mét. Tại các quy mô đó, tính chất của vật liệu khác hẳn với tính chất của chúng tại các quy mô lớn hơn. Quy mô này cũng mang lại tên gọi cho môn khoa học này. [2]

1.1.2. Công nghệ nano

Là ngành công nghệ liên quan đến việc thiết kế, phân tích, chế tạo và ứng dụng các cấu trúc, thiết bị và hệ thống bằng việc điều khiển hình dáng, kích thước trên quy mô nano mét. Ranh giới giữa công nghệ nano và khoa học nano đôi khi không rõ ràng, tuy nhiên chúng đều có chung đối tượng là vật liệu nano. Công nghệ nano dựa trên những cơ sở khoa học chủ yếu sau:

Chuyển tiếp từ tính chất cổ điển đến tính chất lượng tử: Đối với vật liệu vĩ mô gồm rất nhiều nguyên tử, các hiệu ứng lượng tử được trung bình hóa với rất nhiều nguyên tử ($1\ \mu m^3$ có khoảng 10^{12} nguyên tử) và có thể bỏ qua các thăng giáng ngẫu nhiên. Nhưng các cấu trúc nano có ít nguyên tử hơn thì các tính chất lượng tử thể hiện rõ ràng hơn.

Hiệu ứng bề mặt: Khi vật liệu có kích thước nm, số nguyên tử nằm trên bề mặt sẽ chiếm tỉ lệ đáng kể so với tổng số nguyên tử. Chính vì vậy các hiệu ứng có liên quan đến bề mặt, gọi tắt là hiệu ứng bề mặt sẽ trở nên quan trọng làm cho tính chất của vật liệu có kích thước nano mét khác biệt so với vật liệu ở dạng khối.

Kích thước tới hạn: Các tính chất vật lý, hóa học của các vật liệu đều có một giới hạn về kích thước. Nếu vật liệu mà nhỏ hơn kích thước này thì tính chất của nó hoàn toàn bị thay đổi. Người ta gọi đó là kích thước tới hạn. Vật liệu nano có tính chất đặc biệt là do kích thước của nó có thể so sánh được với kích thước tới hạn của các tính chất của vật liệu[3].

Kể từ khi thuật ngữ "công nghệ nano" xuất hiện rộng rãi vào những năm 80 của thế kỷ trước đến nay, theo sự mô tả của Mike Roco – một nhà khoa học thuộc Trung tâm Sáng kiến Công nghệ nano Hoa Kỳ - thì sự phát triển của công nghệ nano đã và đang trải qua bốn giai đoạn. Bốn giai đoạn đó bao gồm:

Giai đoạn 1: Từ những năm 80 đến năm 2000:

Đây được gọi là giai đoạn *"Cấu trúc nano thụ động"*. Trong giai đoạn này, người ta chủ yếu tạo ra các vật liệu nano nhằm phục vụ cho một công việc cụ thể nào đó.

Giai đoạn 2: Từ năm 2000 đến năm 2005:

Các nhà khoa học bắt đầu tổng hợp các vật liệu nano với đa mục đích, như: thuốc, sản phẩm sinh học, và các sản phẩm điện tử.

Giai đoạn 3: Từ năm 2005 đến năm 2010:

Đây là giai đoạn mà các nhà khoa học bắt đầu hướng đến tổng hợp các hệ nano với hàng ngàn cấu trúc tương tác với nhau (mạng 3D, robot, kiến trúc thứ bậc...).

Giai đoạn 4: Từ năm 2010 đến năm 2020:

Đây là giai đoạn có trọng tâm là chế tạo các hệ nano tổ hợp (các hệ nano này thường đảm nhiệm các chức năng cũng như các hoạt động giống với tế bào sống).

Người ta cho rằng, công nghệ nano sẽ đại diện cho một nền sản xuất mới với các đặc trưng: rẻ, sạch, và nhanh. Tuy nhiên, nhiều người cũng cảnh báo rằng, nó cũng chứa đựng nhiều yếu tố nguy hiểm tiềm tàng.

1.1.3. Vật liệu nano

Là loại vật liệu có kích thước cỡ nano mét. Đây là đối tượng nghiên cứu của khoa học nano và công nghệ nano, nó liên kết hai lĩnh vực trên với nhau. Tính chất của vật liệu nano bắt nguồn từ kích thước của chúng, vào cỡ nano mét, đạt tới kích thước tới hạn của nhiều tính chất hóa lý của vật liệu thông thường. Đây là lý do mang lại tên gọi cho vật liệu. Kích thước vật liệu nano trải một khoảng từ vài nano mét đến vài trăm nano mét phụ thuộc vào bản chất vật liệu và tính chất cần nghiên cứu.

1.2. PHÂN LOẠI VẬT LIỆU NANO

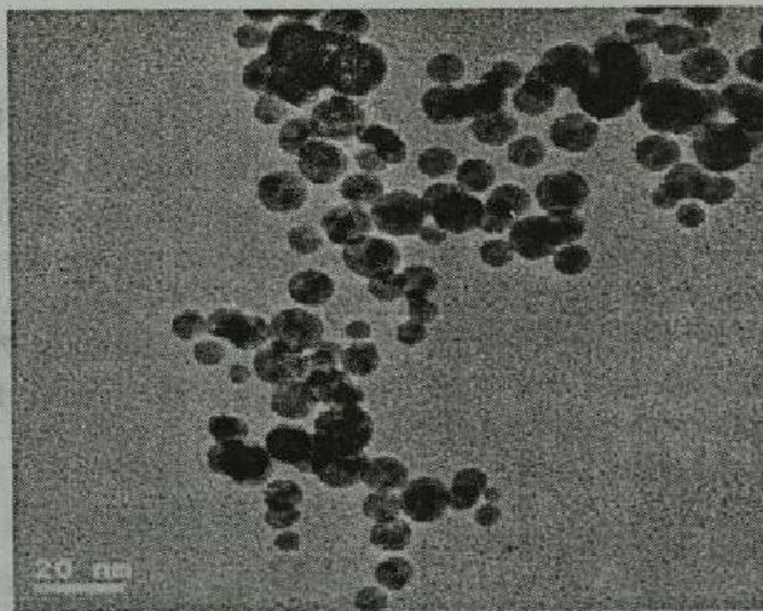
Vật liệu nano là vật liệu trong đó ít nhất một chiều có kích thước nano mét. Về trạng thái của vật liệu, người ta phân chia thành ba trạng thái: rắn, lỏng và khí. Vật liệu nano được tập trung nghiên cứu hiện nay chủ yếu là vật liệu rắn, sau đó mới đến chất lỏng và khí. Có nhiều cách phân loại vật liệu nano, tuy nhiên, người ta thường phân loại vật liệu nano dựa vào hình dáng vật liệu và phân loại theo tính chất vật liệu thể hiện sự khác biệt ở kích thước nano.

1.2.1. Phân loại dựa vào hình dáng vật liệu

Thông thường người ta phân ra thành các loại sau:

Vật liệu nano không chiều là vật liệu mà cả ba chiều (không gian) đều có kích thước nano, không còn chiều tự do nào cho điện tử.

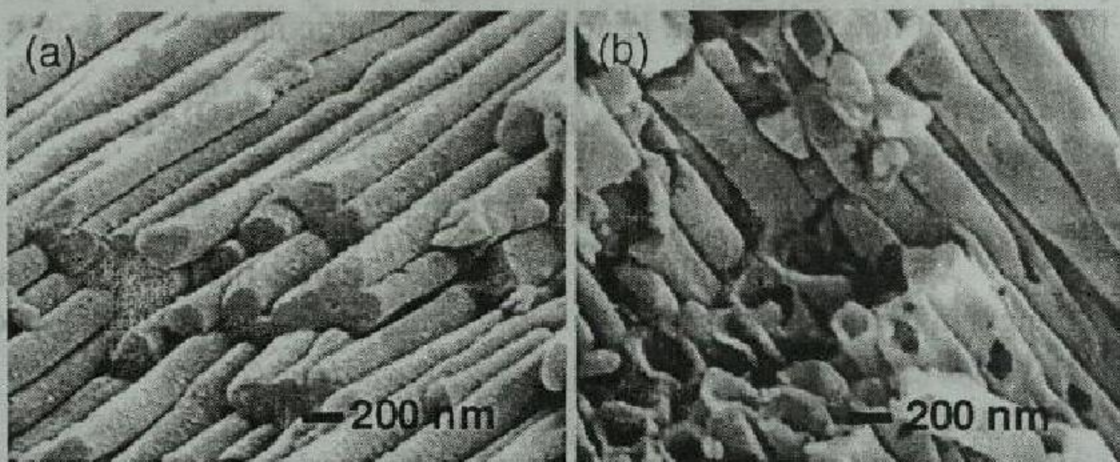
Ví dụ: Đám nano, hạt nano,...



Hình 1.2: Ảnh TEM của các hạt nano vàng. [3]

Vật liệu nano một chiều là vật liệu trong đó hai chiều có kích thước nano, điện tử được tự do trên một chiều (hai chiều cầm tù).

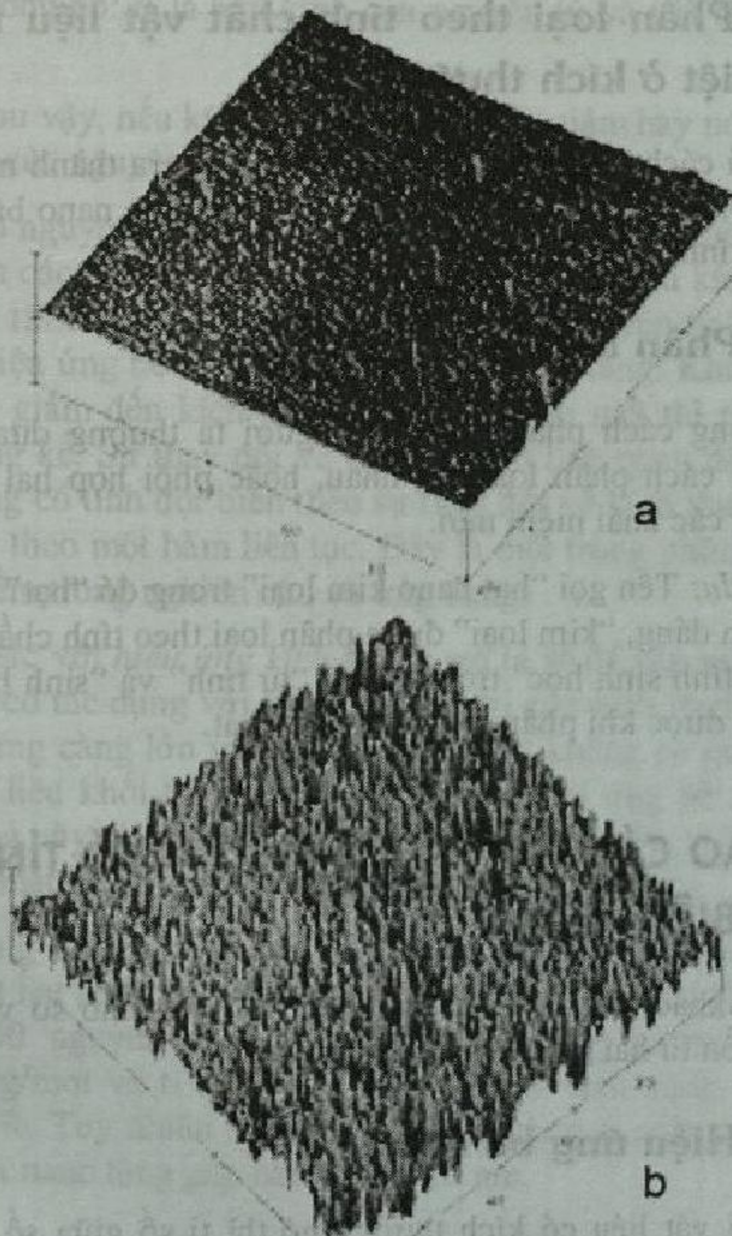
Ví dụ: Dây nano, ống nano,...



Hình 1.3: Ảnh SEM của các cấu trúc nano TiO_2 được chế tạo từ việc thủy phân với dung dịch $TiCl_4$, (a) với các thanh nano là 0,02 μm, (b) với các ống nano là 0,2 μm.[4]

Vật liệu nano hai chiều là vật liệu trong đó một chiều có kích thước nano, hai chiều tự do.

Ví dụ: Màng mỏng,...



Hình 1.4: Ảnh AFM về độ mịn (a) và độ gồ ghề (b) của các màng TiO_2 được lắng đọng trên thủy tinh. [5]

Ngoài ra, hiện nay còn có vật liệu tổ hợp cấu trúc nano hay nanocomposite trong đó chỉ có một phần của vật liệu có kích thước nano, hoặc cấu trúc của nó có cấu trúc nano không chiều, một chiều, hai chiều đan xen lẫn nhau.

1.2.2. Phân loại theo tính chất vật liệu thể hiện sự khác biệt ở kích thước nano

Với cách phân loại này, người ta phân ra thành nhiều nhóm vật liệu nano, như: Vật liệu nano kim loại, vật liệu nano bán dẫn, vật liệu nano từ tính, vật liệu nano sinh học, v.v...

1.2.3. Phân loại theo cách khác

Trong cách phân loại này, người ta thường dựa vào cách phối hợp hai cách phân loại với nhau, hoặc phối hợp hai khái niệm nhỏ để tạo ra các khái niệm mới.

Ví dụ: Tên gọi "hạt nano kim loại" trong đó "hạt" được phân loại theo hình dáng, "kim loại" được phân loại theo tính chất hoặc "vật liệu nano từ tính sinh học" trong đó cả "từ tính" và "sinh học" đều là khái niệm có được khi phân loại theo tính chất.

1.3. TẠI SAO CÁC VẬT LIỆU NANO LẠI CÓ TÍNH CHẤT ĐẶC BIỆT? [6]

Sự khác biệt về tính chất của vật liệu nano so với vật liệu khối bắt nguồn từ hai hiện tượng sau đây:

1.3.1. Hiệu ứng bề mặt

Khi vật liệu có kích thước nhỏ thì tỉ số giữa số nguyên tử trên bề mặt và tổng số nguyên tử của vật liệu gia tăng.

Ví dụ: Xét vật liệu tạo thành từ các hạt nano hình cầu. Nếu gọi n_s là số nguyên tử nằm trên bề mặt, n là tổng số nguyên tử thì mối liên hệ giữa hai con số trên sẽ là $n_s = 4n^{2/3}$.

Tỉ số giữa số nguyên tử trên bề mặt và tổng số nguyên tử sẽ là:

$$f = \frac{n_s}{n} = \frac{4n^{2/3}}{n} = \frac{4}{n^{1/3}} = \frac{4r_0}{r}$$

Trong đó: r_0 là bán kính của nguyên tử và r là bán kính của hạt nano.

Như vậy, nếu kích thước của vật liệu giảm hay nói cách khác bán kính (r) của nguyên tử giảm thì tỉ số f tăng lên.

Do nguyên tử trên bề mặt có nhiều tính chất khác biệt so với tính chất của các nguyên tử ở bên trong vật liệu nên khi kích thước vật liệu giảm đi thì hiệu ứng có liên quan đến các nguyên tử bề mặt, hay còn gọi là hiệu ứng bề mặt sẽ tăng lên do tỉ số f tăng. Khi kích thước của vật liệu giảm đến kích thước ở thang nano mét thì giá trị f này tăng lên đáng kể. Sự thay đổi về tính chất có liên quan đến hiệu ứng bề mặt không có tính đột biến theo sự thay đổi về kích thước vì f tỉ lệ nghịch với r theo một hàm liên tục. Đây là một trong những điểm cần lưu ý đặc điểm trong nghiên cứu và ứng dụng.

Khác với *hiệu ứng kích thước* mà ta sẽ đề cập sau, hiệu ứng bề mặt luôn có tác dụng với tất cả các giá trị của kích thước, hạt càng bé thì hiệu ứng càng lớn và ngược lại. Ở đây, không có giới hạn nào, ngay cả vật liệu khối truyền thống cũng có hiệu ứng bề mặt, chỉ có điều hiệu ứng này nhỏ và thường được bỏ qua. Vì vậy, việc ứng dụng hiệu ứng bề mặt của vật liệu nano là tương đối dễ dàng.

Bảng 1.1 cho biết một số giá trị điển hình của hạt nano hình cầu. Với một hạt nano có đường kính 5 nm thì số nguyên tử mà hạt đó chứa là 4000 nguyên tử, tỉ số *f* là 40%, năng lượng bề mặt là $8,16 \times 10^{11}$ erg/mol và tỉ số năng lượng bề mặt trên năng lượng toàn phần là 82,2%. Tuy nhiên, các giá trị vật lý giảm đi một nửa khi kích thước của hạt nano tăng gấp hai lần lên 10 nm.

Bảng 1.1: Số nguyên tử và năng lượng bề mặt của hạt nano hình cầu

Đường kính hạt nano (nm)	Số nguyên tử	Tỉ số nguyên tử trên bề mặt (%)	Năng lượng bề mặt (erg/mol)	Năng lượng bề mặt/Năng lượng tổng (%)
10	30.000	20	$4,08 \times 10^{11}$	7,6
5	4.000	40	$8,16 \times 10^{11}$	14,3
2	250	80	$2,04 \times 10^{12}$	35,3
1	30	90	$9,23 \times 10^{12}$	82,2

1.3.2. Hiệu ứng kích thước

Khác với hiệu ứng bề mặt, hiệu ứng kích thước của vật liệu nano đã làm cho vật liệu này trở nên kì lạ hơn nhiều so với các vật liệu truyền thống. Đối với một vật liệu, mỗi một tính chất của vật liệu này đều có một độ dài đặc trưng. Độ dài đặc trưng của rất nhiều các tính chất của vật liệu đều rơi vào kích thước nm. Chính điều này đã làm nên cái tên "*vật liệu nano*" mà ta thường nghe đến ngày nay.

Ở vật liệu khối, kích thước vật liệu lớn hơn nhiều lần độ dài đặc trưng này dẫn đến các tính chất vật lý đã biết. Nhưng khi kích thước của vật liệu có thể so sánh được với độ dài đặc trưng đó thì tính chất có liên quan đến độ dài đặc trưng bị thay đổi đột ngột, khác hẳn so với tính chất đã biết trước đó. Ở đây không có sự chuyển tiếp một cách liên tục về tính chất khi đi từ vật liệu khối đến vật liệu nano. Chính vì vậy, khi nói đến vật liệu nano, chúng ta phải nhắc đến tính chất đi kèm của vật liệu đó. Cùng một vật liệu, cùng một kích thước, khi xem xét tính chất này thì thấy khác lạ so với vật liệu khối nhưng cũng có thể xem xét tính chất khác thì lại không có gì khác biệt cả. Tuy nhiên, may mắn là hiệu ứng bề mặt luôn luôn thể hiện dù ở bất cứ kích thước nào.

Ví dụ: Đối với kim loại, quãng đường tự do trung bình của điện tử có giá trị vài chục nm. Khi chúng ta cho dòng điện chạy qua một dây dẫn kim loại, nếu kích thước của dây rất lớn so với quãng đường tự do trung bình của điện tử trong kim loại này thì chúng ta sẽ có định luật Ohm cho dây dẫn.

Định luật cho thấy sự tỉ lệ tuyến tính của dòng và thế đặt ở hai đầu sợi dây. Bây giờ chúng ta thu nhỏ kích thước của sợi dây cho đến khi nhỏ hơn độ dài quãng đường tự do trung bình của điện tử trong kim loại thì sự tỉ lệ liên tục giữa dòng và thế không còn nữa, mà tỉ lệ gián đoạn với một lượng tử độ dẫn là $\frac{e^2}{\hbar}$, trong đó e là điện tích của điện tử, $\hbar$ là hằng đó Planck. Lúc này hiệu ứng lượng tử xuất hiện và kéo theo rất nhiều tính chất bị thay đổi. Hiện tượng này được gọi là hiệu ứng chuyển tiếp cổ điển-lượng tử trong các vật liệu nano do việc giam hãm các vật thể trong một không gian hẹp mang lại (gọi tắt là giam hãm lượng tử).

Bảng 1.2: Độ dài đặc trưng của một số tính chất của vật liệu [6]

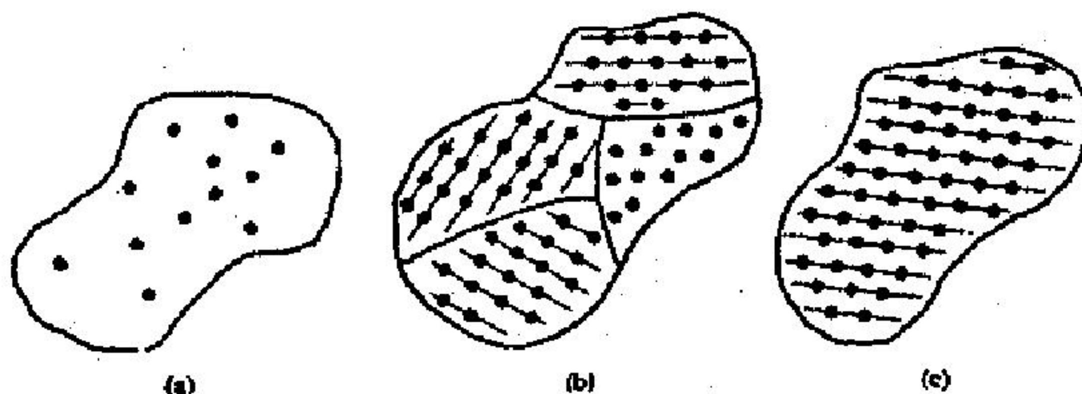
Lĩnh vực	Tính chất	Độ dài tới hạn (nm)
Tính chất điện	Bước sóng điện tử	10-100
	Quãng đường tự do trung bình không đàn hồi	1-100
	Hiệu ứng đường ngầm	1-10
Tính chất từ	Độ dày vách đômen	10-100
	Quãng đường tán xạ spin	1-100
Tính chất quang	Hố lượng tử	1-100
	Độ dài suy giảm	10-100
	Độ sâu bề mặt kim loại	10-100
Tính siêu dẫn	Độ dài liên kết cặp Cooper	0,1-100
	Độ thẩm thấu Meisner	1-100
Tính chất cơ	Tương tác bất định xứ	1-1000
	Biên hạt	1-10
	Bán kính khởi động đứt vỡ	1-100
	Sai hỏng mầm	0,1-10
	Độ nhăn bề mặt	1-10
Xúc tác	Hình học topo bề mặt	1-10
Siêu phân tử	Độ dài Kuhn	1-100
	Cấu trúc nhị cấp	1-10
	Cấu trúc tam cấp	10-1000
Miễn dịch	Nhận biết phân tử	1-10

1.4. CẤU TRÚC TINH THỂ CỦA VẬT LIỆU RẮN [7]

1.4.1. Phân loại vật rắn

Thông thường, người ta thường phân loại cấu trúc tinh thể của vật liệu rắn ra làm ba loại. Đó là: Vật rắn đơn tinh thể, vật rắn đa tinh thể và vật rắn vô định hình.

Tinh thể là trạng thái của vật rắn mà thành phần bên trong là các nguyên tử có vị trí sắp xếp xác định đồng thời có cấu trúc mạng tinh thể, do đó nó có tính dị hướng. Còn đối với vật rắn vô định hình - chúng có cấu trúc vô trật tự, nghĩa là tất cả các phương và chiều đều như nhau, vì thế nó có tính định hướng.



Hình 1.5: (a) Vô định hình; (b) Đa tinh thể; (c) Đơn tinh thể

1.4.2. Mạng tinh thể

Để mô tả *cấu trúc tinh thể*, người ta thường dùng khái niệm *mạng tinh thể* và gắn một nguyên tử hoặc một nhóm nguyên tử được gọi là *cơ sở* vào mỗi nút mạng tinh thể đó.

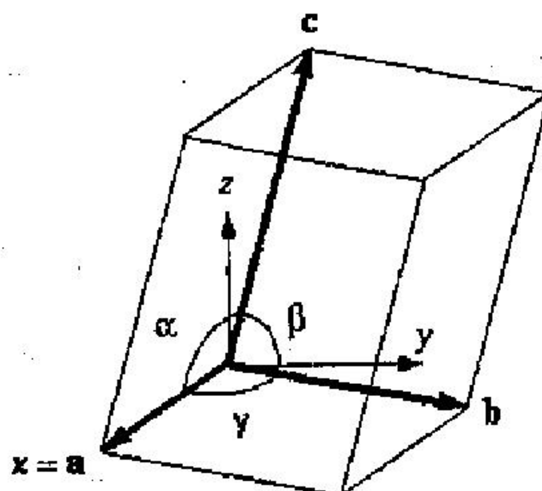
Mạng tinh thể lý tưởng có thể được tạo thành bằng cách sắp xếp đều đặn không gian các đơn vị cấu trúc như nhau.

Ta có thể biểu diễn mối liên hệ giữa cấu trúc tinh thể với mạng tinh thể và cơ sở như sau:

Cấu trúc tinh thể = mạng tinh thể + cơ sở

1.4.3. Ô đơn vị

Ô đơn vị là một cách sắp xếp của các nguyên tử trong không gian ba chiều, nếu ta lặp lại nó thì nó sẽ chiếm đầy không gian và sẽ tạo nên tinh thể.



Hình 1.6: Ô đơn vị

Một ô đơn vị bao gồm các mối liên hệ giữa chỉ số cạnh (a,b,c) và chỉ số góc giữa các trục (α,β,γ); trong đó α là góc giữa trục b và c, β là góc giữa trục c và a và γ là góc giữa trục a và b.

Giá trị chính xác của (a,b,c) và (α,β,γ) không quan trọng. Nhưng các mối quan hệ của chúng thì rất quan trọng. Những giá trị chỉ số cạnh và chỉ số góc được gọi là các thông số mạng của ô đơn vị hay còn gọi là hằng số mạng.

1.4.4. Mạng Bravais

Có nhiều cách chọn ô đơn vị để biểu diễn sự sắp xếp tuần hoàn các nguyên tử trong tinh thể, nhưng tốt nhất là chọn ô nào tương ứng có tính đối xứng cao nhất của mạng.

Bravais đã đưa ra ba điều kiện sau khi chọn ô nguyên tố hay ô đơn vị cho một mạng mà sau này người ta gọi là mạng Bravais:

- Ô có tính đối xứng cao nhất của hệ mà tinh thể được sắp xếp.

- Ô có góc vuông lớn nhất, số cạnh bằng nhau và số góc bằng nhau nhiều nhất.

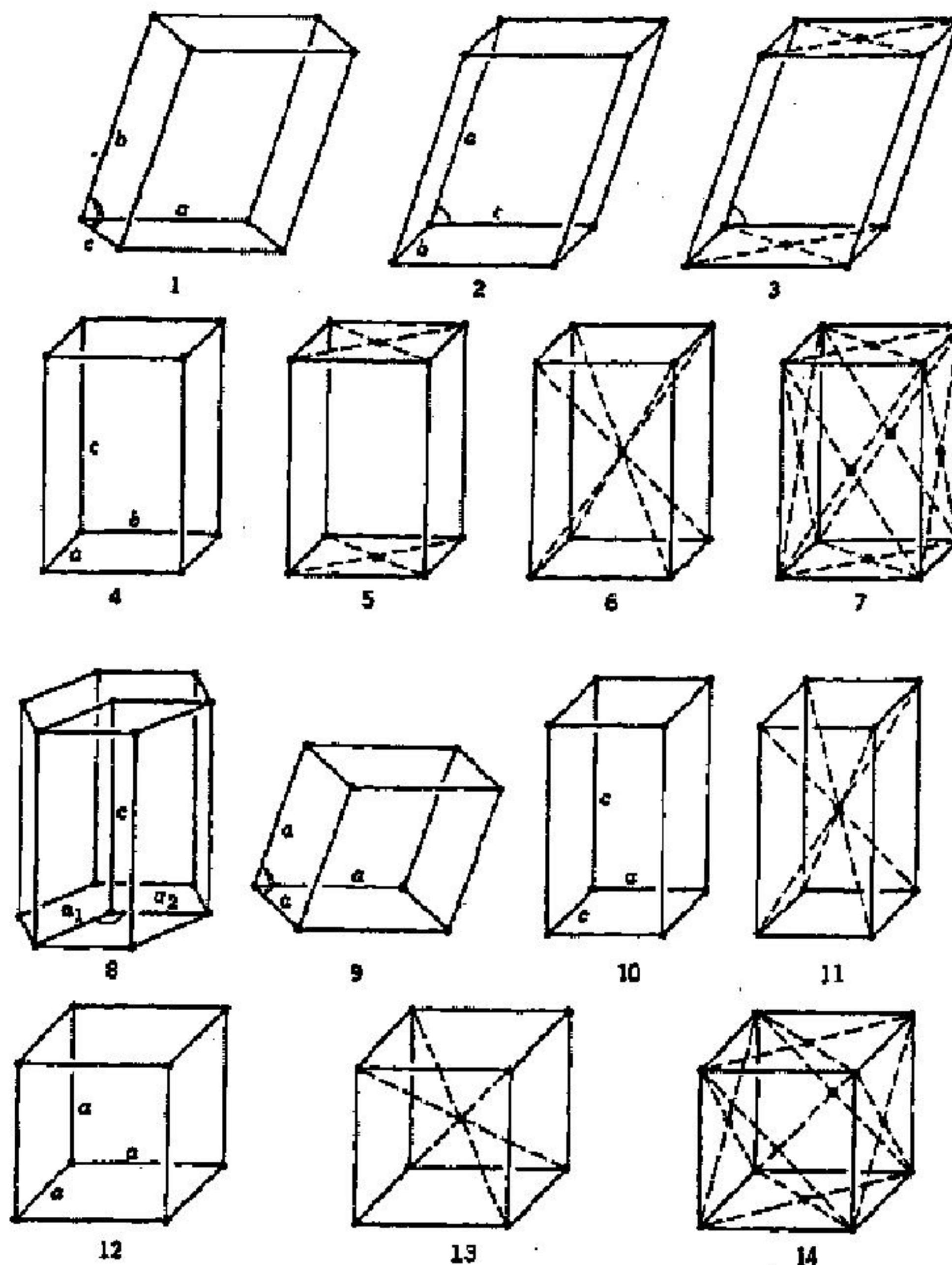
- Ô có thể tích nhỏ nhất.

Người ta phân chia thành bảy hệ mạng tinh thể, sắp xếp theo sự tăng dần của tính đối xứng. Theo bảng 1.3, hệ tam tà có tính đối xứng thấp nhất, hệ lập phương có tính đối xứng cao nhất.

Trong bảng 1.3 dưới đây, ô P tượng trưng cho ô nguyên tố (riêng hệ ba phương, ô nguyên tố kí hiệu là ô R), chỉ chứa một nút mạng nguyên tử tại gốc mạng; ô F tượng trưng cho tâm diện, chứa nguyên tử tại giữa các mặt và một nguyên tử tại gốc; ô I tượng trưng cho nguyên tử ở tâm ô cùng với nguyên tử ở gốc, và ô C là ô có các nút nằm ở tâm của hai mặt đối diện.

Bảng 1.3: 14 mạng Bravais ba chiều

Hệ tinh thể	Trục đối xứng	Ô trong hệ	Đặc điểm của ô nguyên tố
Hệ tam tà	Trục 1	P	$a \# b \# c$; $\alpha \# \beta \# \gamma \# 90^0$
Hệ đơn tà	Trục 2	P, C	$a \# b \# c$; $\alpha = \beta = 90^0 \# \gamma$
Hệ trực thoi	3 trục 2	P, C, I, F	$a \# b \# c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$
Hệ tứ phương	Trục 4	P, I	$a = b \# c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$
Hệ sáu phương	Trục 6	P	$a = b \# c$; $\alpha = \beta = 90^0$; $\gamma = 120^0$
Hệ ba phương	Trục 3	R (P)	$a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \# 90^0$
Hệ lập phương	4 trục 3	P, F, I	$a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$

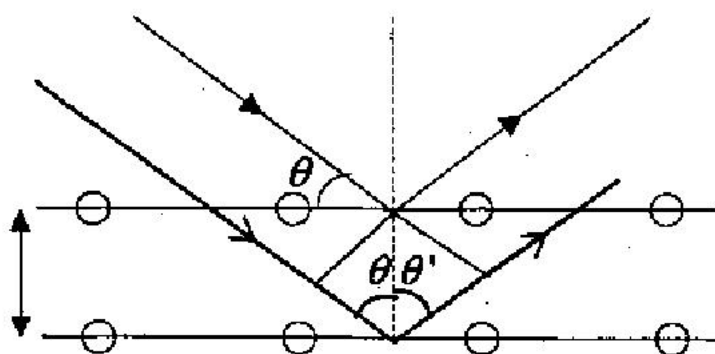


Hình 1.7: Ô đơn vị của 14 mạng Bravais ba chiều: (1) Hệ tam tà; (2) Hệ đơn tà; (3) Hệ đơn tà tâm đáy; (4) Hệ trực thoi; (5) Hệ trực thoi tâm đáy; (6) Hệ trực thoi tâm khối; (7) Hệ trực thoi tâm diện; (8) Hệ sáu phương; (9) Hệ ba phương; (10) Hệ tứ phương; (11) Hệ tứ phương tâm khối; (12) Hệ lập phương; (13) Hệ lập phương tâm khối và (14) Hệ lập phương tâm diện [8]

1.5. CÁC PHÉP PHÂN TÍCH THƯỜNG DÙNG TRONG NGHIÊN CỨU VẬT LIỆU NANO

1.5.1. Giản đồ nhiễu xạ tia X [4-5]

Phương pháp nhiễu xạ tia X dựa trên hiện tượng nhiễu xạ Bragg trên các mặt phẳng mạng tinh thể khi chiếu chùm tia X lên vật liệu. Nếu góc chiếu hợp với mặt tinh thể một góc nhất định thì sẽ xảy ra hiện tượng phản xạ đối với tia chiếu tới. Hiện tượng này xảy ra là do tính tuần hoàn trong mạng tinh thể gây ra. Do đó, mọi tinh thể đều có thể xảy ra hiện tượng nhiễu xạ tia X mà không phụ thuộc vào thành phần hoá học.



Hình 1.8: Hiện tượng nhiễu xạ xảy ra trên các mặt mạng tinh thể

Xét một chùm tia X có bước sóng λ chiếu tới một tinh thể chất rắn dưới góc tới θ như trên hình 1.8.

Do tinh thể có tính chất tuần hoàn, hai mặt phẳng mạng liên tiếp nhau sẽ cách nhau những khoảng đều đặn d, đóng vai trò giống như các cách tử nhiễu xạ và tạo ra hiện tượng nhiễu xạ tia X. Nếu ta quan sát các chùm tia tán xạ theo phương "phản xạ" (bằng góc tới) thì hiệu quang trình giữa các tia tán xạ trên các mặt là 2dsinθ. Các sóng "phản xạ" từ những mặt phẳng mạng thoả mãn điều kiện Laue thì xảy ra sự giao thoa giữa các sóng phản xạ. Cực đại giao thoa quan sát được khi các sóng "phản xạ" thoả mãn điều kiện Bragg:

$$2d\sin(\theta) = n\lambda$$

với λ là bước sóng của tia X, θ là góc giữa tia X và mặt phẳng tinh thể, d là khoảng cách giữa hai mặt phẳng tinh thể liên tiếp, n là bậc nhiễu xạ.

Từ điều kiện nhiễu xạ ta thấy, mỗi loại tinh thể có kiểu mạng xác định sẽ cho ảnh nhiễu xạ với vị trí, số lượng và cường độ của các vạch nhiễu xạ là xác định, đặc trưng cho kiểu mạng đó và do vậy có thể xác định được cấu trúc tinh thể của vật liệu nghiên cứu thông qua giản đồ nhiễu xạ tia X.

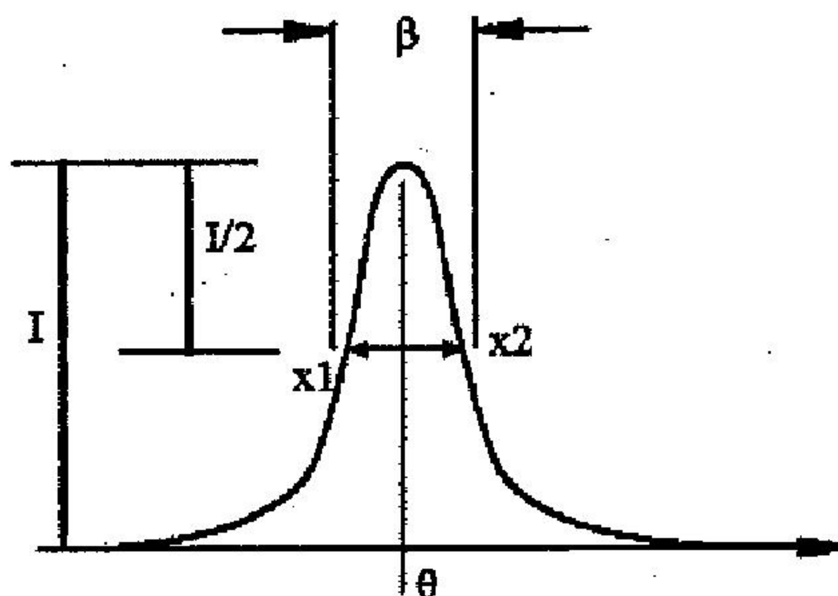
Phép đo nhiễu xạ tia X không những cho phép xác định cấu trúc tinh thể của hạt nano, mà còn cho phép đánh giá được kích thước của chúng. Thật vậy, các hạt nano có kích thước nhỏ hơn 100 nm đều thể hiện sự mở rộng vạch nhiễu xạ tia X của chúng. Căn cứ vào sự mở rộng vạch, có thể đánh giá kích thước hạt. Kích thước hạt D được xác định theo công thức Scherrer như sau:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta}$$

trong đó λ là bước sóng của tia X, β là độ rộng bán cực đại của vạch (tính ra radian) và θ là góc nhiễu xạ.

Giá trị β được xác định như sau:

- Tại đỉnh phổ có cường độ I cần tính kích thước hạt trung bình, ta kẻ đường 1/2 cắt đỉnh phổ tại hai điểm x1, x2.
- Lấy (x2 – x1), chuyển giá trị này về radian ta được β.



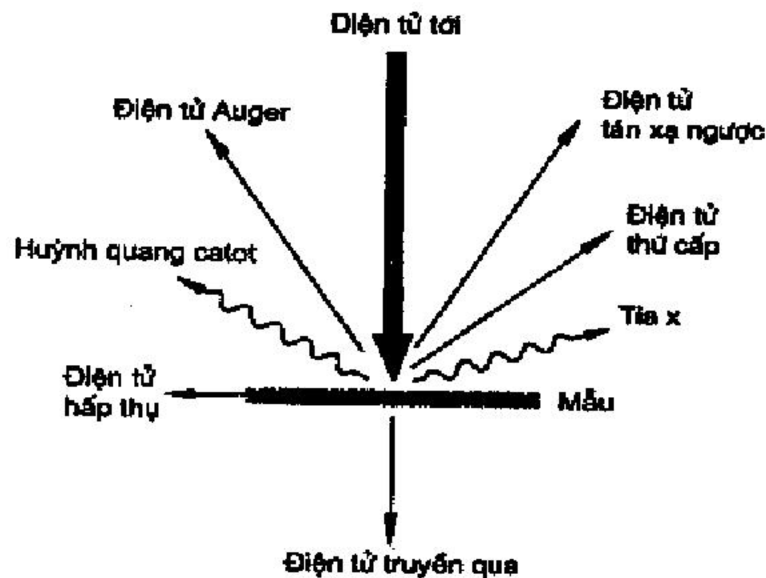
Hình 1.9: Xác định độ bán rộng β của đỉnh phổ

1.5.2. Chụp ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường

Ảnh hiển vi điện tử quét là được sử dụng để quan sát hình thái bề mặt và ước lượng tương đối kích thước hạt tinh thể. Ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) có thể hiển thị chi tiết những địa hình trên bề mặt hoặc trọn vẹn hoặc một phần nhỏ của mẫu thử, có thể phóng đại gấp 100 đến 650 000 lần. Quan sát được những vật có kích thước cỡ 1 nm. Với bộ lọc năng lượng, FESEM có khả năng quan sát tốt bề mặt hình thái của cấu trúc nano.

Cơ chế hoạt động của FESEM:

Điện tử được phát ra từ súng phóng điện tử, sau đó được tăng tốc và hội tụ thành một chùm điện tử hẹp (cỡ vài trăm Angstrong đến vài nano mét), nhờ hệ thống thấu kính từ, sau đó quét trên bề mặt mẫu nhờ các cuộn quét tĩnh điện. Khi điện tử tương tác với bề mặt mẫu vật sẽ có các bức xạ phát ra. Các bức xạ phát ra chủ yếu gồm: điện tử thứ cấp, điện tử tán xạ ngược, tia X, điện tử Auger. Mỗi loại bức xạ thoát ra mang một thông tin về mẫu phản ánh một tính chất nào đó ở chỗ tia điện tử tới đập vào mẫu, các điện tử thoát ra này được thu nhận bởi ống nhân quang điện và đã kết nối với máy vi tính, kết quả thu được là thông tin bề mặt mẫu được đưa ra màn hình.

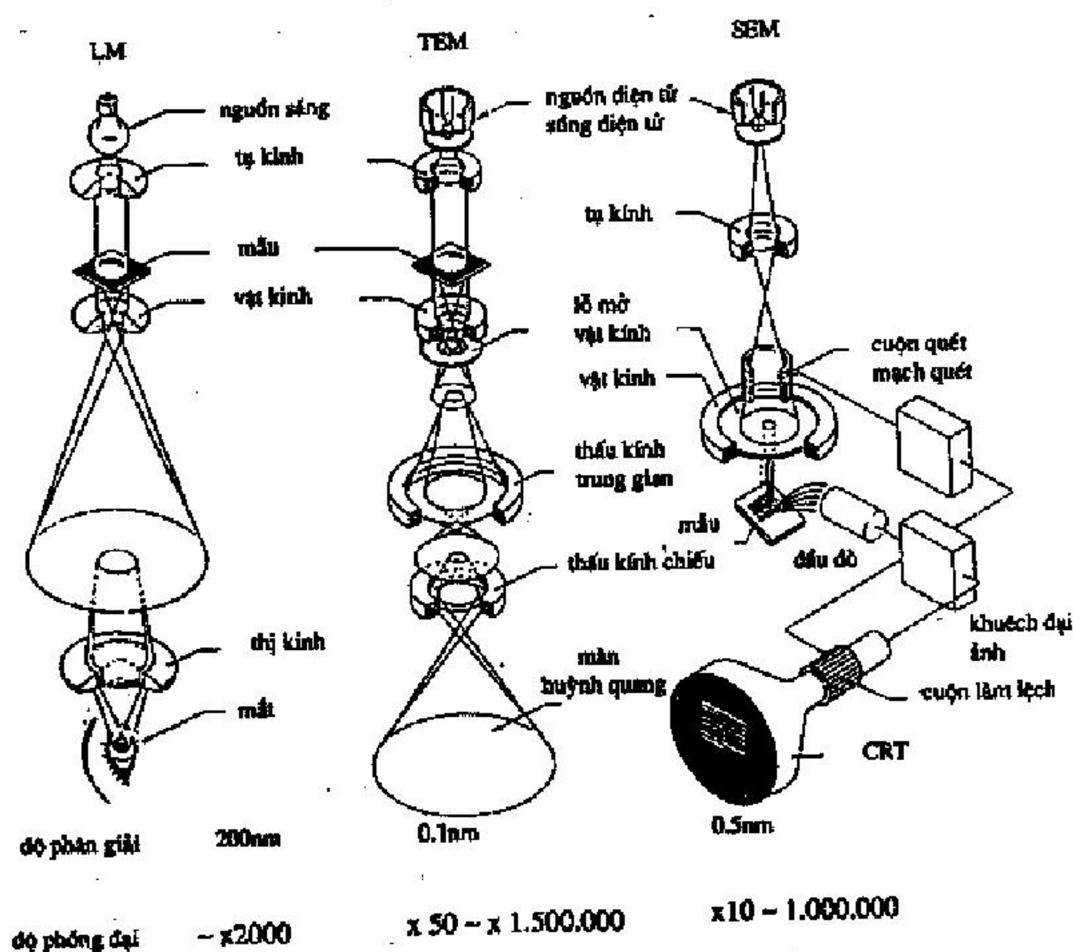


Hình 1.10: Các tín hiệu và sóng điện từ phát xạ từ mẫu đo tán xạ

Các điện tử không được bắt giữ bởi đầu dò sẽ tạo nên 1 "đám mây" che phủ xung quanh mẫu, làm cho ảnh thu được cũng bị che phủ, để khắc phục điều này mẫu được phủ trước bằng một lớp vật liệu dẫn điện rất mỏng, ví dụ như Au-Pd hoặc C hoặc Pt làm mất đi các electron dư thừa đó. Độ sáng tối trên màn ảnh phụ thuộc vào lượng điện tử thứ cấp phát ra tới detector và phụ thuộc vào hình dạng bề mặt mẫu nghiên cứu. Do vậy phương pháp này cho ta kết quả về địa hình bề mặt mẫu. Đây là một công cụ rất hữu ích trong việc phân tích xác định hình thái học bề mặt các loại vật liệu.



Hình 1.11: Ảnh FESEM của ZnO microdrums (dạng trống)



Hình 1.12: So sánh giữa kính hiển vi quang học, kính hiển vi điện tử truyền qua và kính hiển vi điện tử quét.[9]

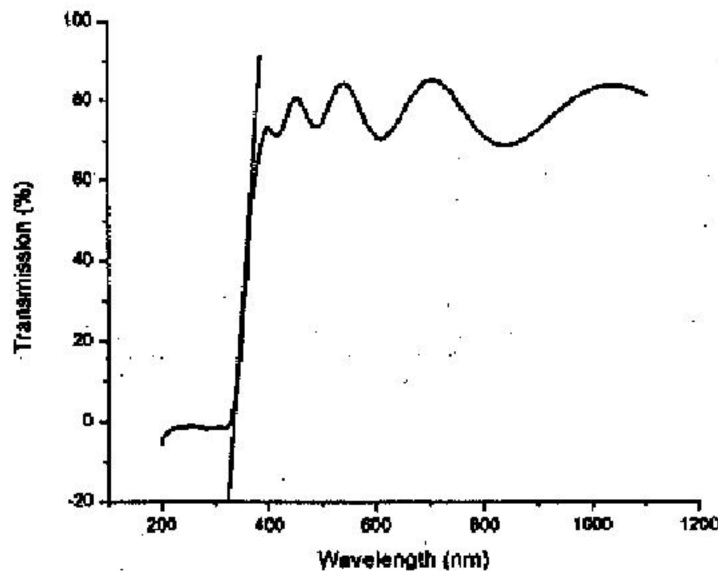
1.5.3. Phổ truyền qua và hấp thụ [10]

Độ truyền qua của vật liệu được đo trên thiết bị UV-Vis Spectrophotometer. Kết quả đo độ truyền qua của các mẫu xuất ra từ máy tính dưới dạng dữ liệu số và đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa độ truyền qua T và bước sóng.

Phổ truyền qua giúp chúng ta xác định một cách tương đối các giá trị chiết suất, độ rộng vùng cấm, độ dày của màng mỏng.

Dựa vào bờ hấp thụ trong phổ truyền qua, chúng ta kẻ một đường thẳng theo bờ hấp thụ và kéo dài, nó sẽ cắt trục hoành tại vị trí λ, từ đây ta xác định độ rộng vùng cấm của màng theo công thức dưới đây:

$$E_g(ev) = \frac{1.24}{\lambda(\mu m)}$$



Hình 1.13: Phổ truyền qua UV – Vis của mẫu thử

Bên cạnh việc tính độ rộng vùng cấm của vật liệu TiO_2 bằng phổ truyền qua, thông thường người ta còn chụp phổ hấp thụ.

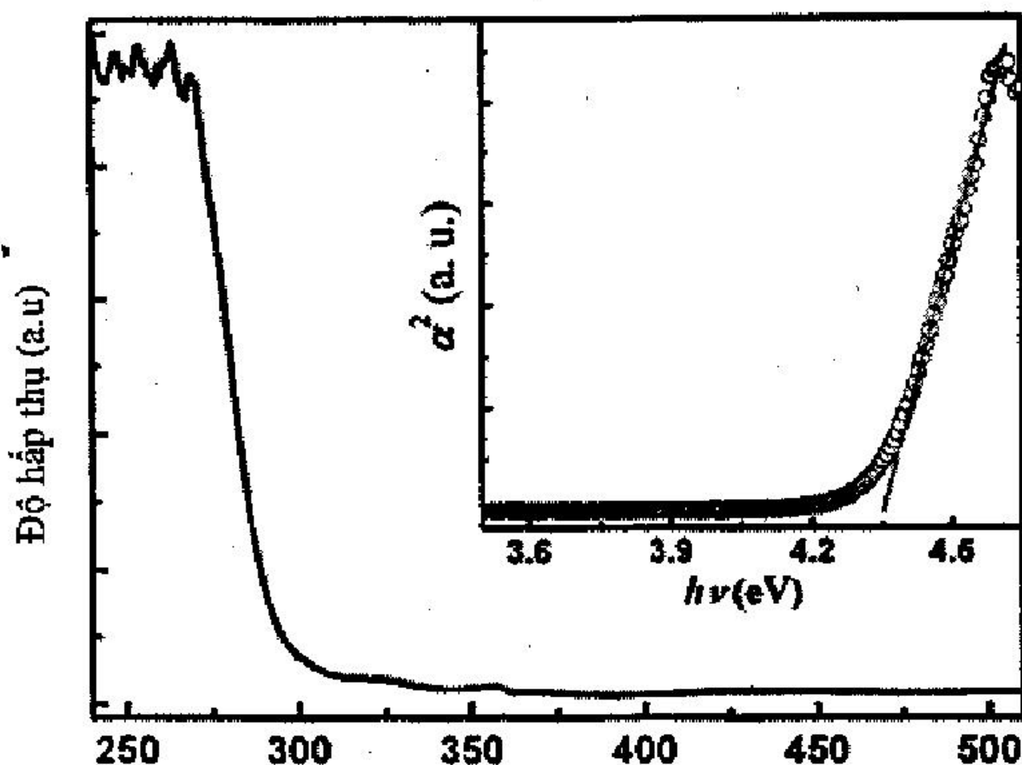
Như ta đã biết, mối liên hệ giữa độ hấp thụ và độ truyền qua được cho bởi biểu thức:

$$\alpha = \frac{1}{d}\ln\left(\frac{1}{T}\right)$$

Trên ngưỡng hấp thụ cơ bản, sự phụ thuộc của α theo năng lượng ánh sáng tới hν thỏa hệ thức: [7]

$$(\alpha h\nu) = A\left(h\nu - E_g\right)^m$$

ở đó A là hằng số, Eg là năng lượng vùng cấm của chất bán dẫn; m = 2 đối với dịch chuyển quang học không thẳng là cho phép và m = ½ là đối với dịch chuyển quang học thẳng là cho phép.



Hình 1.14: Phổ hấp thụ và đường cong α^2 theo năng lượng dùng để xác định E_g

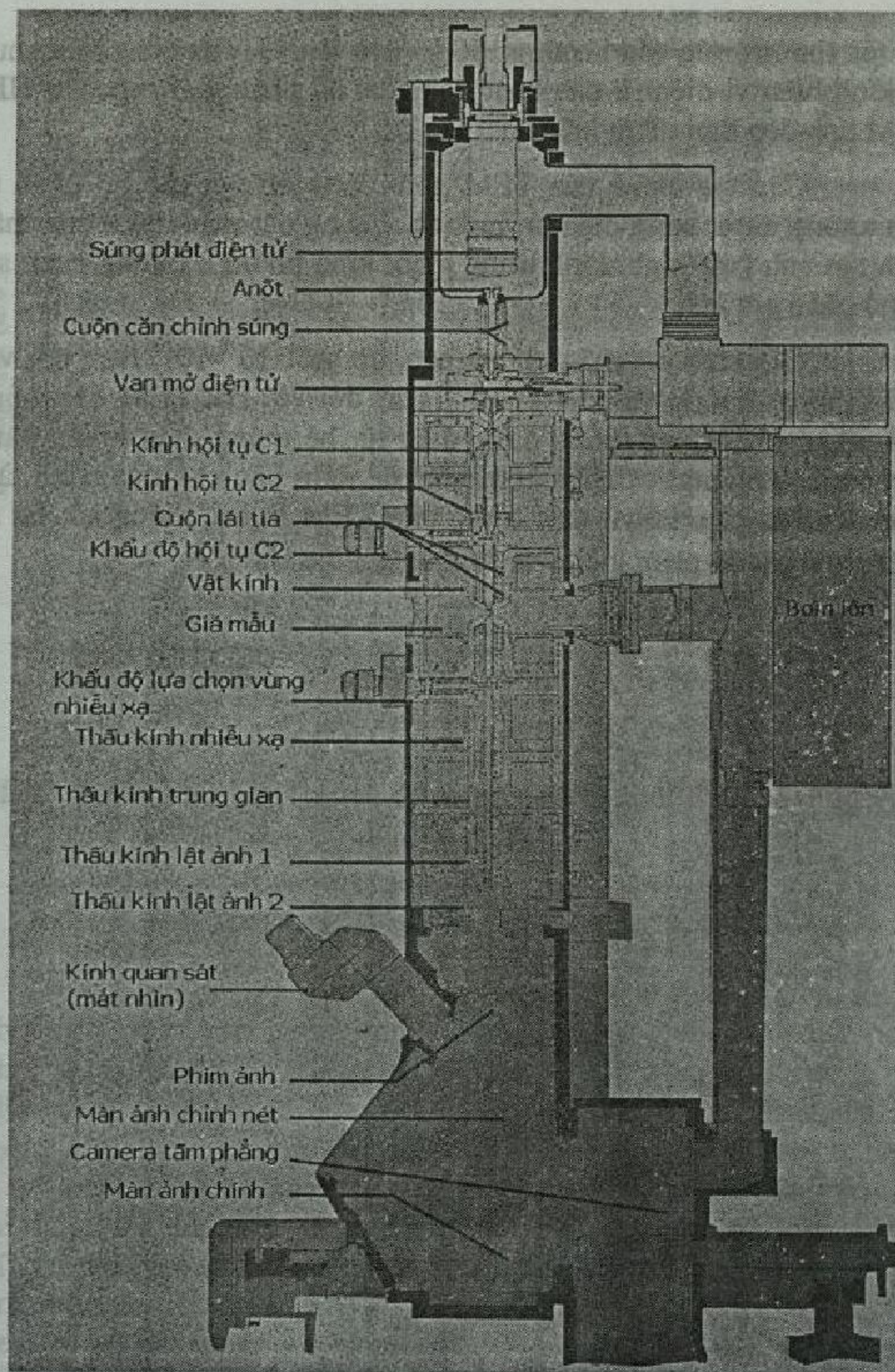
1.5.4. Chụp ảnh hiển vi điện tử truyền qua [9]

Kính hiển vi điện tử truyền qua là một thiết bị hình trụ cao khoảng 2 m, có một nguồn phát xạ điện tử trên đỉnh (súng điện tử) để phát ra chùm điện tử. Chùm này được tăng tốc trong môi trường chân không cao, sau khi đi qua tụ kính, chùm điện tử tác động lên mẫu mỏng, tùy thuộc vào từng vị trí và loại mẫu mà chùm điện tử bị tán xạ ít hoặc nhiều. Mật độ điện tử truyền qua ngay dưới mặt mẫu phản ảnh lại tình trạng của mẫu, hình ảnh được phóng đại qua một loạt các thấu kính trung gian và cuối cùng thu được trên màn huỳnh quang. Do vậy, ảnh hiển vi điện tử truyền qua là hình ảnh bề mặt dưới của mẫu (ảnh đen trắng) thu được bởi chùm điện tử truyền qua mẫu. Với độ phân giải cao cỡ 2A°, độ phóng đại từ 50 tới 1.500.000 lần. TEM đóng vai trò quan trọng trong nghiên cứu siêu cấu trúc sinh vật, vi sinh vật và các vật liệu nano. Với những kính hiển vi điện tử độ phân giải cao (HR-TEM) để quan sát cấu trúc mạng của vật liệu nano thì điện thế

gia tốc thường yêu cầu khoảng 150 kV trở lên. Ở Việt Nam vẫn chưa có kính hiển vi điện tử nào hoạt động đạt độ phân giải cao như HR-TEM tính đến thời điểm hiện tại.

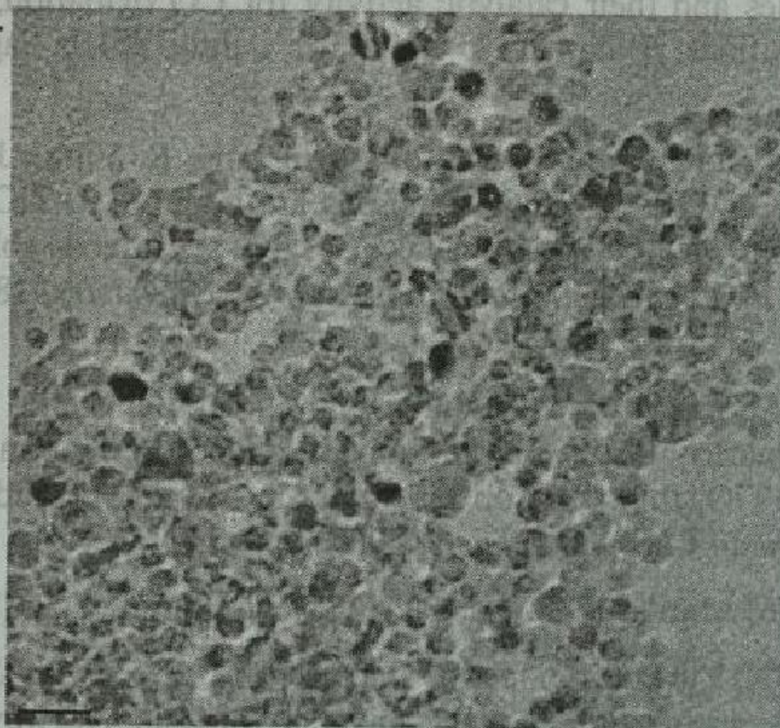
Cấu tạo chính của TEM gồm cột kính với các bộ phận từ trên xuống dưới: súng điện tử, tụ kính, buồng đặt mẫu, hệ thống thấu kính tạo ảnh (vật kính, kính trung gian, kính phóng); buồng quan sát và bộ phận ghi ảnh.

Cột kính có chân không cao, áp suất 10^{-5}-10^{-6} Torr đối với TEM thông thường và cỡ 10^{-8}-10^{-10} Torr đối với HR-TEM. Hệ thống bơm chân không, hệ thống điện, điện tử, hệ thống điều khiển bằng máy tính là những bộ phận kèm theo để đảm bảo cho quá trình làm việc liên tục của TEM. Đặc trưng cho TEM là các thông số: hệ số phóng đại M, độ phân giải δ và điện áp gia tốc U.



Hình 1.15: Sơ đồ nguyên lý của kính hiển vi điện tử truyền qua.[11]

Ảnh của kính hiển vi điện tử truyền qua cho phép ta quan sát được hình dạng và xác định được kích thước của các hạt nano.



Hình 1.16: Ảnh TEM của các hạt nano bạc kích thước 10 nm [12]

Tài liệu tham khảo:

[1] *N.K. Tolochko, Nanoscience and nanotechnologies - History of nanotechnology*, Belarus State Agrarian Technical University, Belarus.

www.eolss.net/Sample-Chapters/C05/E6-152-01.pdf

[2] *Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*, The Royal Society & The Royal Academy of Engineering, 2004.

[3] Yinglei Chen, Baolin Zhu, Meiyu Yao, Shurong Wang, Shoumin Zhang, The preparation and characterization of Au@TiO_2 nanoparticles and their catalytic activity for CO oxidation, Catalysis Communications, Volume 11, Issue 12, 1 July 2010, Pages 1003–1007.

[4] Jong-Hyun Yoon, Song-Rim Jang, R. Vittal, Jiwon Lee, Kang-Jin Kim (2006), "TiO_2 nanorods are additive to TiO_2 film for improvement in the performance of dye-sensitized solar cells", *Journal of Photochemistry and Photobiology, Chemistry*, 180, pp.184-188.

[5] Jorge Medina-Valtierra, Manuel Sánchez - Cárdenas, Claudio Frausto - Reyes, Sergio Calixto (2006), "Formation of smooth and rough TiO_2 thin films on Fiberglass by sol-gel method", *Journal of the Mexican Chemical Society*, 50(1), pp.8-13.

[6] Murday, J. S., AMPTIAC Newsletter 6 (1), 5 (2002).

[7] Yuri M. Galperin, *Introduction to Modern Solid State Physics*, Department of Physics, University of Oslo, Norway, 2008.

[8] Charles Kittel, *Introduction to solid state physics*, John Wiley & Sons, 2004.

[9] Trần Quang Huy, Nguyễn Thanh Thủy, *Khái quát về hiển vi điện tử trong nghiên cứu*, Phòng thí nghiệm Hiển vi điện tử - Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương, 2011.

http://emlab-nihe.blogspot.com/2011/10/kinh-hien-vi-ien-tu-trong-nghien-cuu-y.html

[10] Phạm Văn Việt, *Nghiên cứu chế tạo vật liệu TiO_2 cấu trúc nano*, Luận văn Thạc sĩ, Trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội, 2012.

[11]http://vi.wikipedia.org/wiki/K%C3%ADnh_hi%E1%BB%83n_vi_%C4%91i%E1%BB%87n_t%E1%BB%AD_truy%E1%BB%81n_qua

[12] Alvin Orbaek, Mary McHale, Andrew R. Barron, *Silver Nanoparticles: A Case Study in Cutting Edge Research*, 2009.

http://cnx.org/content/m19597/1.11/

CHƯƠNG 2

HẠT KIM LOẠI CẤU TRÚC NANO

Hạt kim loại cấu trúc nano hay còn gọi là hạt nano kim loại, là một khái niệm dùng để chỉ các hạt có kích thước nano được tạo thành từ các kim loại.

Như chúng ta đã biết, các hạt nano kim loại như hạt nano vàng, nano bạc được sử dụng từ hàng nghìn năm nay. Nổi tiếng nhất là chiếc cốc Lycurgus được người La Mã chế tạo vào khoảng thế kỉ thứ tư trước Công nguyên, và hiện nay được trưng bày ở Bảo tàng tại Anh Quốc. Chiếc cốc đó đổi màu tùy thuộc vào cách người ta nhìn nó. Nó có màu xanh lục khi nhìn ánh sáng phản xạ trên cốc và có màu đỏ

khi nhìn ánh sáng đi từ trong cốc và xuyên qua thành cốc. Các phép phân tích ngày nay cho thấy trong chiếc cốc đó có các hạt nano vàng và bạc có kích thước 70 nm. Tuy nhiên, phải đến năm 1857, khi Michael Faraday nghiên cứu một cách hệ thống các hạt nano vàng thì các nghiên cứu về phương pháp chế tạo, tính chất và ứng dụng của các hạt nano kim loại mới thực sự được bắt đầu. Trong quá trình nghiên cứu, các nhà khoa học đã thiết lập được các phương pháp chế tạo và tìm ra được các tính chất thú vị của các hạt nano. Một trong những tính chất đó là màu sắc của hạt nano phụ thuộc rất nhiều vào kích thước và hình dạng của chúng.

Ví dụ:

Ánh sáng phản xạ lên bề mặt vàng ở dạng khối có màu vàng. Tuy nhiên, ánh sáng truyền qua lại có màu xanh nước biển hoặc chuyển sang màu da cam khi kích thước của hạt thay đổi. Hiện tượng thay đổi màu sắc như vậy, là do một hiệu ứng gọi là cộng hưởng plasmon bề mặt. Chỉ có các hạt nano kim loại, trong đó các điện tử tự do mới có hấp thụ ở vùng ánh sáng khả kiến làm cho chúng có hiện tượng quang học thú vị như trên.

Ngoài tính chất trên, các hạt nano bạc còn được biết đến với khả năng diệt khuẩn. Hàng nghìn năm trước, người ta thấy khi sữa để trong các bình bạc thì thông thường để được lâu hơn so với các bình thông thường khác. Ngày nay, các nhà khoa học đã chỉ ra rằng: nhờ bạc có tác động lên enzym liên quan đến quá trình hô hấp của các sinh vật đơn bào, khiến các vi khuẩn không thể xâm nhập vào sữa, vì vậy sữa đựng trong bình bạc thì thường để được lâu hơn. Nhờ vào tính chất này, người ta đã tiến hành chế tạo các hạt nano bạc và cũng nhận thấy khả năng diệt khuẩn vô cùng tốt của nó khi được đưa xuống kích thước nano.

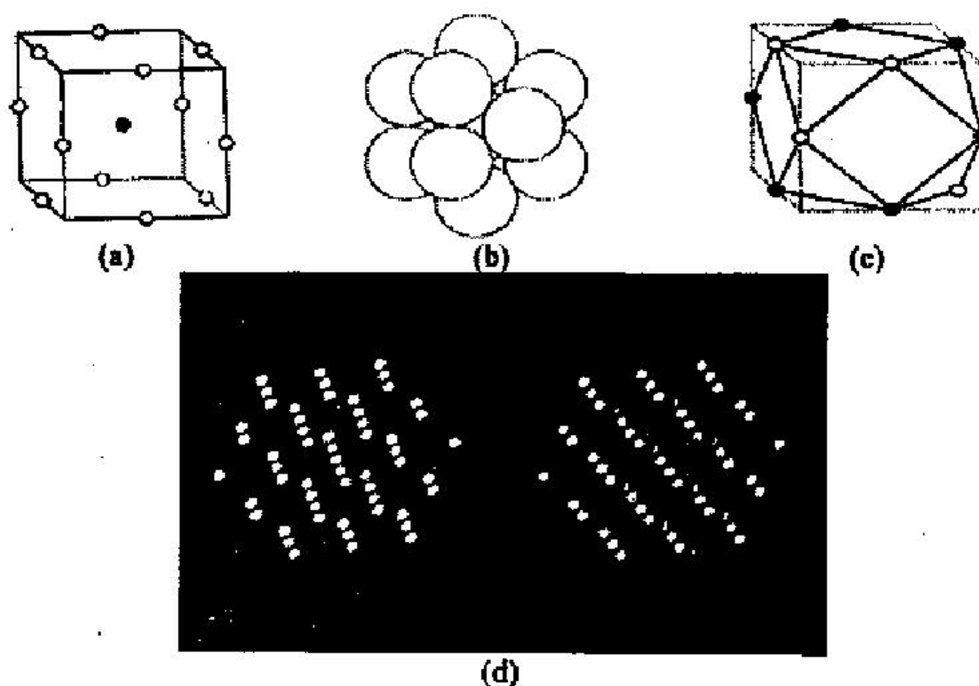
Dưới đây sẽ trình bày tổng quan về các tính chất của hạt nano kim loại và các phương pháp tổng hợp các hạt nano kim loại này.

A - CÁC TÍNH CHẤT CỦA HẠT NANO KIM LOẠI

2.1. KÍCH THƯỚC CỦA HẠT NANO KIM LOẠI - CÁC CON SỐ KÌ DIỆU

Khoảng 70% các nguyên tố là kim loại. Nhiều kim loại trong số này có cấu trúc tinh thể là lập phương tâm mặt (FCC). Mỗi nguyên tử trong cấu trúc chặt chẽ này được bao quanh bởi 12 nguyên tử khác.

Hình 2.1a cho thấy, có 12 nguyên tử nằm xung quanh bề mặt và một nguyên tử nằm ở trung tâm của một khối lập phương cho một mạng FCC. Và hình 2.1b là hình ảnh về 12 nguyên tử lân cận gần nhất. 13 nguyên tử này theo lý thuyết thì đại diện cho các hạt nano nhỏ nhất của một mạng FCC. Hình 2.1c cho thấy, một đa diện gồm 14 mặt gọi là khối bát giác, nó được mô tả là cấu trúc hình học của mạng FCC. Ba vòng tròn ở phía trên bên trái của hình 2.1c là ba nguyên tử trên lớp trên cùng của hình 2.1b, sáu vòng tròn rắn cộng với nguyên tử ở trung tâm của khối lập phương của hình 2.1c đại diện cho lớp giữa của hình này, và vòng tròn mở ở phía dưới bên phải của hình 2.1c là một trong ba nguyên tử ở dưới cùng của cụm hình 2.1b. Khối đa diện với 14 mặt, trong đó có sáu mặt vuông và tám mặt hình tam giác đều (bát diện chóp cụt). Hình 2.1d là cấu trúc hình học của các cấu trúc nano Au_{13} và Au_{55}.



Hình 2.1: a) Ô đơn vị của FCC; b) một đám các nguyên tử Au_{13}; c) cấu trúc hình học của Au_{13}; d) cấu trúc hình học của Au_{55}

Hạt nano càng nhỏ thì tỷ lệ số nguyên tử nằm trên bề mặt càng lớn. Đối với vật liệu khối, các nguyên tử bề mặt tạo thành một phần không đáng kể của tổng số nguyên tử. Bảng 2.1 cho biết số của các nguyên tử trong hạt nano kim loại có cấu trúc FCC, bao gồm số lượng trên bề mặt và đường kính của mỗi hạt (bao gồm cả đường kính tinh thể nano vàng). Tổng số nguyên tử trong các hạt bao gồm: 1, 13, 55, 147,..., được gọi là "số ma thuật cấu trúc". Đối với n lớp, số các nguyên tử N trong hạt nano FCC được tính bởi công thức:

$$N = \frac{1}{3}[10n^3 - 15n^2 + 11n - 3] \qquad (2.1)$$

và số lượng của các nguyên tử trên bề mặt N được tính theo:

$$n_{surf} = 10n^2 - 20n + 12 \qquad (2.2)$$

Đường kính của mỗi hạt nano được tính bởi biểu thức (2n-1)d, trong đó, d là khoảng cách giữa tâm của các nguyên tử gần nhất,

và $d = \frac{\alpha}{\sqrt{2}}$, ở đó α là hằng số mạng (chiều dài của các cạnh của ô đơn vị).

Bảng 2.1: Mối quan hệ giữa đường kính (d) của các hạt vàng, tổng số lượng của các nguyên tử và tỷ lệ phần trăm của các nguyên tử bề mặt

Vỏ	Số đường kính	D. Au (nm)	Tổng các nguyên tử	Bề mặt các nguyên tử	% Bề mặt nguyên tử
1	1d	[a]0,288	1	1	100
2	3d	0,864	13	12	92,3
3	5d	1,44	55	42	76,4
4	7d	2,01	147	92	62,6
5	9d	2,59	309	162	52,4
6	11d	3,16	561	252	44,9
7	13d	3,74	923	362	39,2
8	15d	4,32	1415	492	34,8
9	17d	4,89	2057	642	31,2
10	19d	5,47	2869	812	28,3
25	49d	14,1	$4,9 x 10^4$	5083	23,8
50	99d	28,5	$4,04 x 10^5$	$2,4 x 10^4$	5,9
100	199d	57,3	$3,28 x 10^6$	$9,8 x 10^4$	3,0

([a] Đường kính của một nguyên tử vàng là 0,288 nm.)

Như chúng ta có thể thấy trong bảng 2.1, các nguyên tử bề mặt tăng lên đáng kể khi giảm kích thước hạt. Một hạt nano kích thước 3 nm sẽ có khoảng 45% tổng các nguyên tử trên bề mặt, trong khi đó với hạt nano có kích thước 1 nm thì có tổng các nguyên tử trên bề mặt là 76%.

Các tính chất khác như: Phản ứng hóa học và nhiệt độ nóng chảy, cũng đã được quan sát bằng thực nghiệm là có thay đổi khi các

hạt trở nên nhỏ hơn so với một kích thước tới hạn. Với một đám hạt vàng với hơn 1000 nguyên tử có cùng một điểm nóng chảy như vàng khối, tuy nhiên, khi đưa các hạt vàng về kích thước nano thì nhiệt độ nóng chảy hạ xuống, thể hiện ở chỗ: nhiệt độ nóng chảy của vàng khối là 1064°C, khi đưa về kích thước khoảng 11 - 12 nm, nhiệt độ nóng chảy còn khoảng 1000^0C và còn khoảng 700^0C khi đưa về kích thước 2 – 3 nm.

2.2. TÍNH CHẤT QUANG

Đồng và vàng là kim loại duy nhất có màu sắc. Những kim loại khác xuất hiện màu bạc vì có bề mặt mịn phản quang. Tất cả các kim loại (bao gồm cả vàng và đồng) nằm trong dải màu từ màu nâu sẫm đến màu đen do sự hấp thụ ánh sáng toàn phần bởi các bề mặt lớn.

Sự ảnh hưởng của các hạt nano đối với màu sắc đã được biết đến từ thời cổ đại. Những màu sắc đặc biệt của vàng keo, bạc và đồng là do một hiện tượng được gọi là hấp thụ plasmon. Ánh sáng tạo ra dao động trong các điện tử dẫn bề mặt của các hạt nano và bức xạ điện từ được hấp thụ.

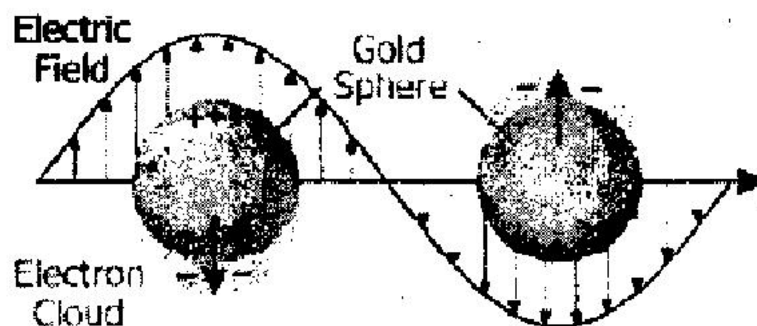
2.2.1. Các plasmon bề mặt

Nhiều kim loại (ví dụ: Các kim loại kiềm như Mg, Ca, và các kim loại quý như Au, Ag, Cu) có thể được xem như các hệ thống điện tử tự do. Một kim loại được gọi là plasma nếu nó có chứa số lượng bằng nhau của các ion dương (cố định ở vị trí), và các điện tử dẫn (tự do và độ linh động điện tử cao). Dưới sự bức xạ của sóng điện từ, điện tử tự do chịu sự tác động của trường điện từ tương đối so với các trường dao động kết hợp ở một tần số plasma của ion dương. Dao động plasma lượng tử hóa hoặc dao động tập thể của các điện tử tự do được gọi là plasmon.

Một sóng điện áp đặt trên một bề mặt kim loại chỉ có khả năng xuyên sâu ở một độ sâu nhất định (khoảng nhỏ hơn 50 nm cho Ag và Au), do đó các electron trên bề mặt là quan trọng nhất và dao động tập thể của chúng được gọi là plasmon bề mặt (SP). Các plasmon

có thể tương tác theo một số điều kiện nhất định, với ánh sáng nhìn thấy trong một hiện tượng được gọi là cộng hưởng plasmon bề mặt (SPR).

Một ví dụ về tương tác giữa ánh sáng và điện tử của một hạt kim loại này được minh họa trong hình 2.2. Để hiện tượng này xảy ra, các hạt phải nhỏ hơn nhiều so với bước sóng của ánh sáng tới. Điện trường của ánh sáng tới có thể tạo ra một lưỡng cực điện trong hạt kim loại bằng cách di dời các electron tự do theo một hướng tách khỏi phần còn lại của các hạt kim loại, và do đó sản sinh lượng điện tích âm về một cực. Phía đối diện với cực âm này có điện tích dương (hạt nhân).



Hình 2.2: Sơ đồ minh họa của các dao động tập thể của các electron tự do dưới tác dụng của sóng điện từ

2.2.2. Tính toán vùng dao động plasmon

Các mô hình Drude và lý thuyết Mie được sử dụng để mô tả dải plasmon bề mặt và các yếu tố xác định vị trí, cường độ và bề ngang của nó.

Các tương tác của ánh sáng với các hạt kim loại hình cầu có thể được mô tả bởi lý thuyết Mie [5]. Lý thuyết này cũng dự đoán những phần nhỏ của ánh sáng theo các hạt keo kim loại đó sẽ được hấp thụ và những phần nhỏ sẽ tán xạ là bao nhiêu. Tổng hợp hấp thụ và tán xạ là sự biến mất của ánh sáng, được gọi là plasmon bề mặt băng tần (SPB) hoặc hấp thụ plasmon.

Gọi C_{ext} là mặt cắt ngang dập tắt, được tính theo công thức:

$$C_{ext} = \frac{24\pi^2 R^3 \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \cdot \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon' + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon''^2} \quad (2.3)$$

Trong công thức (2.3), R là bán kính của hạt, ε_m là hằng số điện môi của môi trường. Đối với các electron tự do, hàm điện môi trong giới hạn của tần số ω được mô tả bằng mô hình Drude:

$$\varepsilon' = \varepsilon^{\infty} - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + \omega_d^2)} \quad (2.4)$$

Và $$\varepsilon'' = \frac{\omega_p^2 \omega_d}{\omega(\omega_2 + \omega_d^2)} \quad (2.5)$$

Tần số plasmon của vật liệu khối, ω_p (đối với khối kim loại lớn với kích thước vô hạn) là:

$$\omega_p = \left(\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_e}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

trong đó, N là số mật độ điện tử, $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ C^2/Jm là hằng số điện môi của chân không, và e, m_e là điện tích electron và khối lượng của một electron.

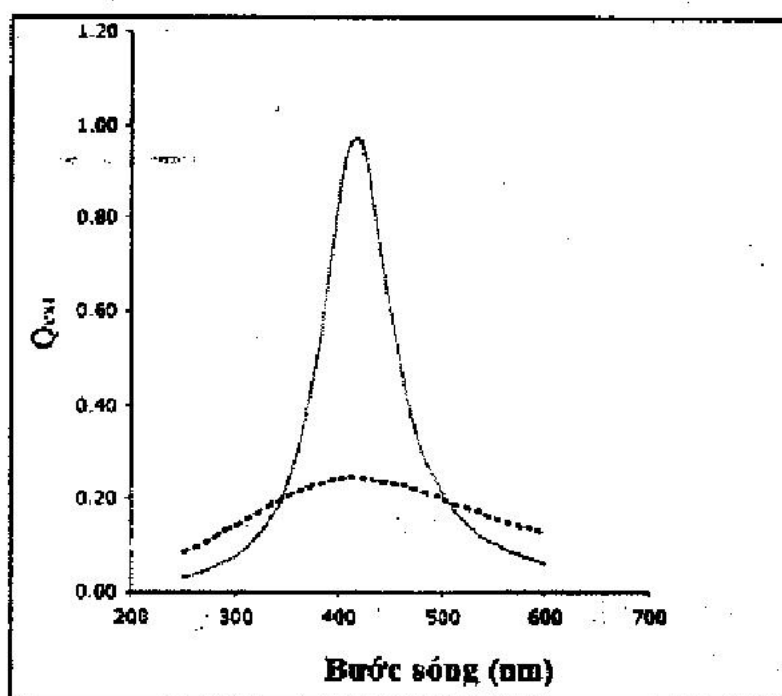
Giá trị tính toán của sự cộng hưởng plasmon bề mặt cho vàng với một mật độ khối $5,90 \times 10^{28}$ m^{-3} là $1,37 \times 10^{16}$ s^{-1}.

Đại lượng ω_d gọi là tần số giảm chấn, nó phụ thuộc vào kích thước hạt và giá trị này sẽ tăng lên khi các kích thước của các hạt giảm xuống.

Thay biểu thức ε' và ε'' vào phương trình (2.3) theo λ, ta được:

$$C_{ext} = \frac{24\pi^2 R^3 \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \cdot \frac{\dfrac{\omega_p^2 \omega_d}{\dfrac{c}{\lambda}\left(\dfrac{c^2}{\lambda^2} + \omega_d^2\right)}}{\varepsilon^\infty - \dfrac{\omega_p^2}{\left(\dfrac{c^2}{\lambda^2} + \omega_d^2\right)^2} + \dfrac{\omega_p^4 \omega_d^2}{\dfrac{c^2}{\lambda^2}\left(\dfrac{c^2}{\lambda^2} + \omega_d^2\right)^2}} \quad (2.7)$$

Cường độ của sự hấp thụ các plasmon bề mặt cũng như độ rộng dải băng (băng thông) và vị trí của nó phụ thuộc vào kích thước hạt. Từ phương trình trên, rõ ràng cường độ này phụ thuộc vào R-là đường kính của hạt nano. Vị trí và độ rộng dải băng cũng phụ thuộc vào kích thước, tuy nhiên, sự phụ thuộc này là gián tiếp, vì nó thông qua các hằng số điện môi, bao gồm ω_d là tần số giảm chấn, trong đó ω_d phụ thuộc kích thước của hạt. Khi tăng tần số giảm chấn, dải plasmon mở rộng như trong các vùng Q_{ext} (C_{ext}/P_iR^2) (hình 2.3) so với bước sóng cho một hạt kim loại điển hình.



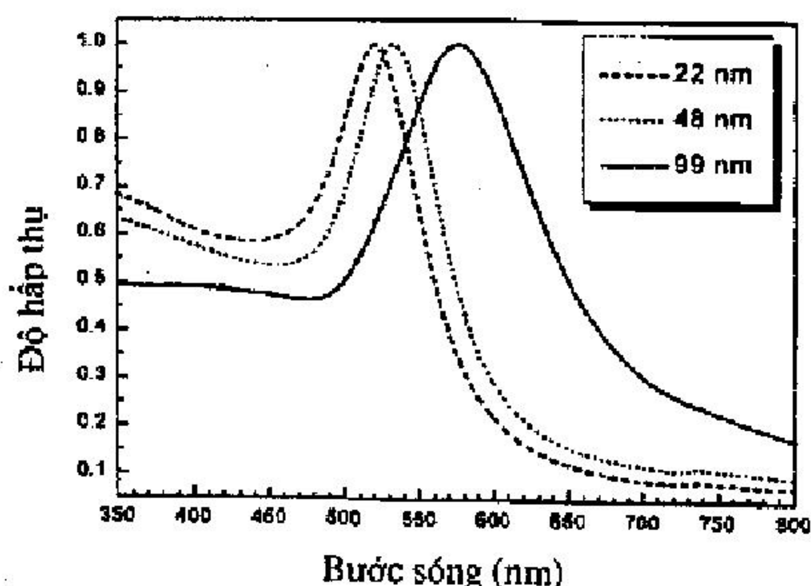
Hình 2.3: Đồ thị của Q_{ext} so với bước sóng cho một hạt nano kim loại quý. Đường nét liền là $\omega_d = 1{,}4 \times 10^{14}\ s^{-1}$, đường nét đứt là $\omega_d = 5{,}6 \times 10^{14}\ s^{-1}$

2.2.3. Kết quả thử nghiệm cho dải plasmon

Vị trí, hình dạng và cường độ của plasmon bề mặt băng tần (SPB) phụ thuộc mạnh vào các yếu tố khác nhau. Các yếu tố đó bao gồm: kích thước, hình dạng và khả năng phân tán các hạt nano, cũng như các thành phần xung quanh và tương tác giữa các phối tử ổn định.

2.2.3.1. Kích thước của hạt

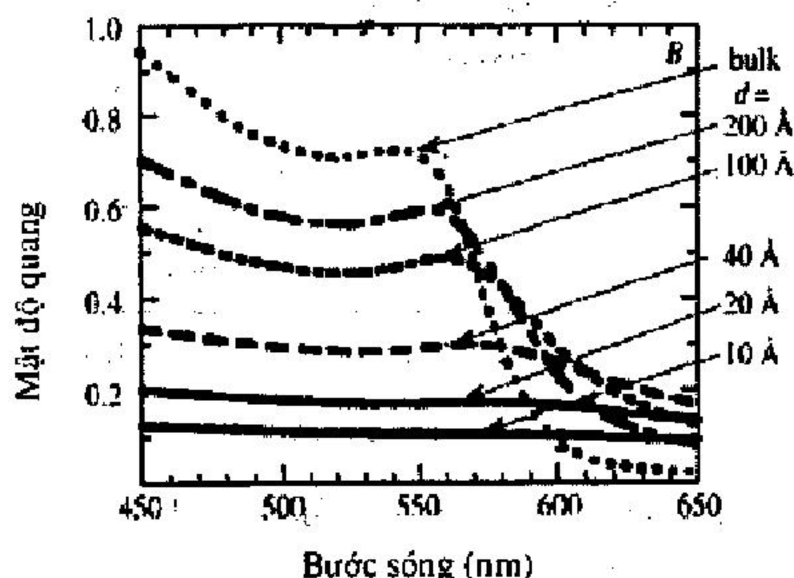
Hình 2.4 cho thấy các kết quả thử nghiệm cho plasmon bề mặt băng tần (SPB) cho chất keo vàng hình cầu với các đường kính khác nhau. Chúng ta có thể thấy, trong hình 2.4 khi tăng kích thước hạt, tần số dải plasmon giảm hoặc bước sóng dài hơn. Đối với các hạt nhỏ, chẳng hạn như các hạt vàng có đường kính nhỏ hơn 20 nm, sự biến mất của ánh sáng chủ yếu là do sự hấp thụ, trong khi đó những hạt lớn hơn thường có xu hướng tán xạ mạnh mẽ hơn.



Hình 2.4: Vùng plasmon của các hạt cầu kim loại vàng (Au) ở các kích thước là 22 nm, 48 nm và 99 nm

Đối với các hạt nano đồng, khi kích thước của các hạt nano tăng lên, cường độ của dải plasmon cũng tăng. Hình 2.5 là phổ hấp thụ của các hạt kim loại đồng hình cầu với các kích thước từ 1 đến 20 nm. Sự xuất hiện đỉnh plasmon ở bước sóng 558 nm xảy ra khi tăng kích thước của các hạt đồng. Rõ ràng rằng, các hạt đồng với đường kính

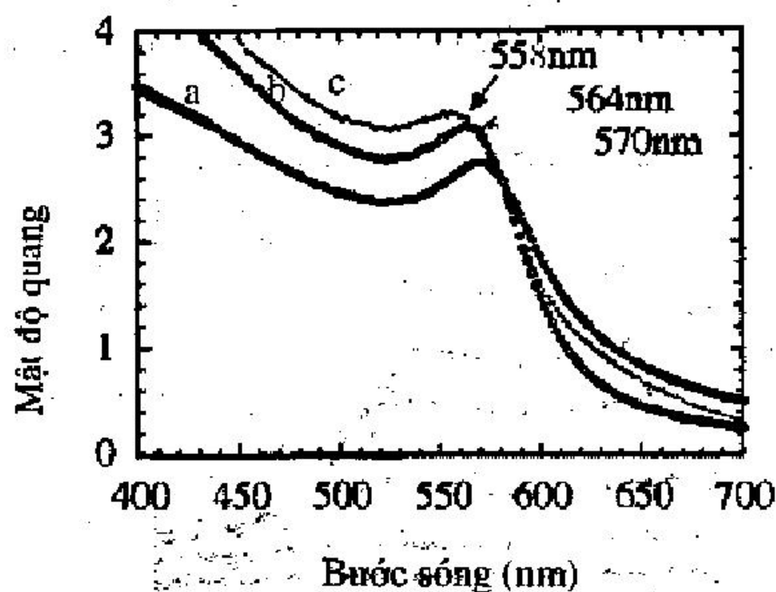
dưới 4 nm được đặc trưng bởi sự mở rộng mạnh của cộng hưởng plasmon và cộng hưởng plasmon bề mặt (SPR), điều này không quan sát thấy đối với các hạt 1 - 2 nm.



Hình 2.5: Phổ hấp thụ của các hạt nano đồng (Cu) hình cầu với các kích thước khác nhau

2.2.3.2. Hình dạng của hạt

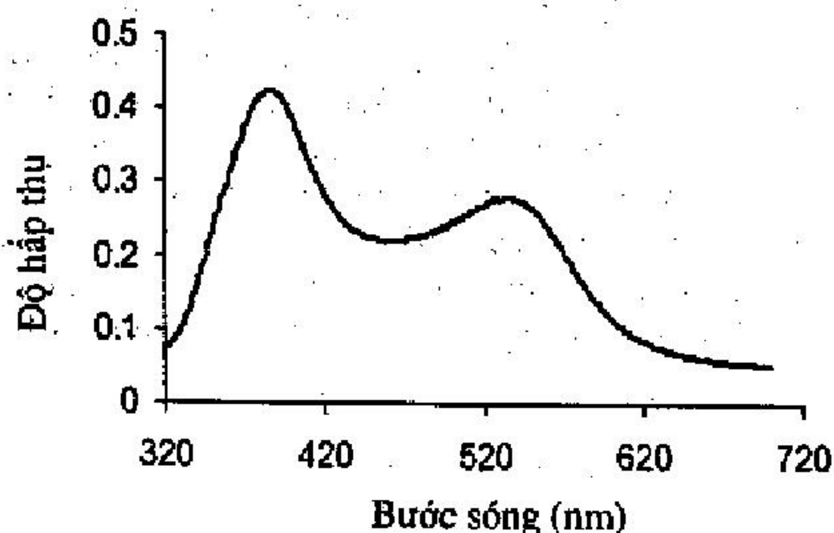
Các hạt có hình dạng khác nhau có các đặc tính plasmon khác nhau. Ví dụ, phổ hấp thụ của hạt đồng hình cầu có kích thước 10 nm được quan sát qua việc giảm lượng đồng decocyl sulfate ($Cu(DS)_2$) bằng natri borohydride ($NaBH_4$) thì thu được đỉnh plasmon đặc trưng tại 558 nm (hình 2.6). Còn đỉnh phổ hấp thụ đối với các hạt thon dài thu được tại 564 nm, trong khi đối với các hạt đồng kết nối với nhau thu được đỉnh phổ cực đại tập trung tại 570 nm. Hình 2.6 minh họa sự dịch chuyển về phía bước sóng đỏ của đỉnh plasmon khi hình dạng của các hạt đồng thay đổi từ hình cầu sang hình que.



Hình 2.6: Phổ hấp thụ của hạt đồng với hình dạng kết nối lại (a), hạt thon dài (b) và hình cầu (c)

2.2.3.3. Hiện tượng kết hợp của hạt

Tập hợp của các hạt kim loại keo cũng có thể làm giảm tần số plasmon của chúng và làm thay đổi sự hấp thụ plasmon về phía bước sóng dài hơn.



Hình 2.7: Phổ hấp thụ của dung dịch sol chứa các hạt nano bạc

Ví dụ:

Sự hấp thụ Plasmon đặc trưng của các hạt nano bạc kích thước từ 10 nm đến 14 nm được sản sinh trong nước là gần 400 nm. Do sự kết hợp của hạt nano bạc mà một đỉnh phổ mới (ở bước sóng khoảng 525 nm) xuất hiện cùng với sự suy giảm cường độ hấp thụ plasmon.

2.2.3.4. Môi trường xung quanh các hạt

Chiết suất (n) của môi trường xung quanh các hạt kim loại có thể ảnh hưởng đến tần số của các plasmon bề mặt băng tần (SPB) của chúng. Thông thường, chiết suất của môi trường cao hơn sẽ sản sinh một tần số plasmon thấp hơn.

2.3. TÍNH CHẤT ĐIỆN

Các kim loại nói chung và kim loại quý như Au, Ag, Cu,... thường có khả năng dẫn điện rất tốt, hay nói cách khác, điện trở của kim loại nhỏ nhờ vào mật độ điện tử tự do cao trong đó. Đối với vật liệu khối, các lý luận về độ dẫn dựa trên cấu trúc vùng năng lượng của chất rắn. Điện trở của kim loại đến từ sự tán xạ của điện tử lên các sai hỏng trong mạng tinh thể và tán xạ với dao động nhiệt của nút mạng (phonon). Dòng chuyển dời của các điện tử trong kim loại (dòng điện I) dưới tác dụng của điện trường (U) có liên hệ với nhau thông qua định luật Ohm: $U = IR$, trong đó R là điện trở của kim loại. Thông qua định luật này, chúng ta thấy đường biểu diễn I-U là một đường tuyến tính.

Khi kích thước của vật liệu giảm dần, hiệu ứng lượng tử do giam hãm làm rời rạc hóa cấu trúc vùng năng lượng. Hệ quả của quá trình lượng tử hóa này dẫn tới kết quả là trong các hạt nano, đường biểu diễn I-U không còn tuyến tính nữa mà xuất hiện một hiệu ứng gọi là hiệu ứng chắn Coulomb làm cho đường I-U bị nhảy bậc với giá trị mỗi bậc sai khác nhau một lượng $\frac{e}{2C}$ đối với U và $\frac{e}{RC}$ đối với I, với e là điện tích của điện tử, C và R là điện dung và điện trở của khoảng nối hạt nano với điện cực.

2.4. TÍNH CHẤT TỪ

Các kim loại quý như vàng, bạc,... có tính nghịch từ ở trạng thái khối do sự bù trừ cặp điện tử. Khi vật liệu thu nhỏ kích thước thì sự bù trừ trên sẽ không toàn diện nữa, và vật liệu có từ tính tương đối mạnh. Các kim loại có tính sắt từ ở trạng thái khối như các kim loại chuyển tiếp (Fe, Co, Ni,...) khi đưa về kích thước nhỏ sẽ phá vỡ trật tự sắt từ làm cho chúng chuyển sang trạng thái siêu thuận từ. Vật liệu ở trạng thái siêu thuận từ có từ tính mạnh khi có từ trường và không có từ tính khi từ trường bị ngắt đi, tức là từ dư và lực kháng từ hoàn toàn bằng không.

2.5. TÍNH CHẤT NHIỆT

Nhiệt độ nóng chảy (T_m) của vật liệu phụ thuộc vào mức độ liên kết giữa các nguyên tử trong mạng tinh thể. Trong tinh thể, mỗi một nguyên tử có một số các nguyên tử lân cận có liên kết mạnh gọi là số phối vị. Các nguyên tử trên bề mặt vật liệu sẽ có số phối vị nhỏ hơn số phối vị của các nguyên tử ở bên trong nên chúng có thể dễ dàng tái sắp xếp để có thể ở trạng thái khác hơn. Như vậy, nếu kích thước của hạt nano giảm, nhiệt độ nóng chảy sẽ giảm.

Ví dụ:

Hạt vàng với kích thước 2 nm có nhiệt độ nóng chảy là $T_m = 500°C$, và hạt vàng với kích thước 6 nm có nhiệt độ nóng chảy là $T_m = 950°C$.

B - TỔNG HỢP CÁC HẠT NANO KIM LOẠI

2.6. TỔNG QUAN VỀ CÁC PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP NANO

Có hai phương pháp chủ yếu để chế tạo các loại vật liệu cấu trúc nano. Đó là *phương pháp từ dưới lên* và *phương pháp từ trên xuống.*

Phương pháp từ dưới lên là tạo hạt nano từ các ion hoặc các nguyên tử kết hợp lại với nhau. Phương pháp từ trên xuống là phương pháp tạo vật liệu nano từ vật liệu khối ban đầu.

Đối với hạt nano kim loại như hạt nano vàng, bạc, Pt,... thì phương pháp thường được áp dụng là phương pháp từ dưới lên. Nguyên tắc của phương pháp này là khử các ion kim loại như Ag^+, Au^+ để tạo thành các nguyên tử Ag và Au. Các nguyên tử này sẽ liên kết với nhau tạo ra hạt nano.

Các phương pháp từ trên xuống ít được dùng hơn. Tuy nhiên, trong thời gian gần đây đã có những bước tiến trong việc nghiên cứu chế tạo các hạt nano theo phương pháp này.

Dưới đây xin giới thiệu sơ lược về một số phương pháp thường dùng chế tạo hạt nano kim loại, sau đó sẽ đi sâu hơn về *phương pháp khử hóa học* trong mục 2.7.

2.6.1. Phương pháp ăn mòn laser

Phương pháp ăn mòn laser là một phương pháp từ trên xuống, trong đó, vật liệu ban đầu là một tấm bạc được đặt trong một dung dịch có chứa một chất hoạt hóa bề mặt. Dùng một chùm xung Laser có bước sóng 532 nm, độ rộng xung là 10 ns, tần số 10 Hz, năng lượng mỗi xung là 90 mJ và đường kính vùng kim loại bị tác dụng từ 1-3 mm. Dưới tác dụng của chùm xung laser, các hạt nano có kích thước khoảng 10 nm được hình thành và được bao phủ bởi chất hoạt hóa bề mặt có công thức tổng quát dạng: $C_nH_{2n+1}SO_4Na$ (với n = 8, 10, 12, 14), chất hoạt hóa bề mặt này có nồng độ từ 0,001 đến 0,1 M.

2.6.2. Phương pháp khử vật lý

Phương khử vật lý dùng các tác nhân vật lý như điện tử, sóng điện từ năng lượng cao như tia gamma, tia tử ngoại, tia laser khử ion kim loại thành kim loại. Đây là một phương pháp dùng khá phổ biến trong việc điều chế các hạt nano ứng dụng trong quy mô công nghiệp.

Dưới tác dụng của các tác nhân vật lý kể trên, sẽ có nhiều quá trình biến đổi của dung môi và các phụ gia trong dung môi để sinh ra các gốc hóa học có tác dụng khử ion thành kim loại.

Ví dụ:

Người ta dùng chùm xung laser có bước sóng 500 nm, độ dài xung 6 ns, tần số 10 Hz, công suất 12 - 14 mJ chiếu vào dung dịch có chứa $AgNO_3$ như là nguồn ion kim loại và Natri Dodecyl Sulfate (SDS) như là chất hoạt hóa bề mặt để thu được hạt nano bạc.

2.6.3. Phương pháp khử hóa lý

Phương pháp khử hóa lý là phương pháp trung gian giữa hóa học và vật lý. Nguyên lý của nó là dùng phương pháp điện phân kết hợp với siêu âm để tạo hạt nano. Phương pháp điện phân thông thường chỉ có thể tạo được màng mỏng kim loại. Trước khi xảy ra sự hình thành màng, các nguyên tử kim loại sau khi được điện hóa sẽ tạo các hạt nano bám lên điện cực âm. Lúc này người ta tác dụng một xung siêu âm đồng bộ với xung điện phân thì hạt nano kim loại sẽ rời khỏi điện cực và đi vào dung dịch.

2.6.4. Phương pháp khử sinh học

Phương pháp khử sinh học là phương pháp dùng vi khuẩn là tác nhân khử ion kim loại. Người ta cấy vi khuẩn MKY3 vào trong dung dịch có chứa ion bạc để thu được hạt nano bạc. Phương pháp này đơn giản, thân thiện với môi trường và có thể tạo hạt với số lượng lớn.

2.7. TỔNG HỢP CÁC HẠT NANO KIM LOẠI BẰNG PHƯƠNG PHÁP KHỬ HÓA HỌC

Phương pháp khử hóa học là dùng các tác nhân hóa học để khử ion kim loại thành kim loại. Thông thường các tác nhân hóa học ở dạng dung dịch lỏng, nên còn gọi là phương pháp hóa ướt. Đây là phương pháp từ dưới lên.

Dung dịch ban đầu có chứa các muối của các kim loại như $HAuCl_4$, H_2PtCl_6, $AgNO_3$,... Tác nhân khử ion kim loại Ag^+, Au^+

thành Ag^0, Au^0 ở đây là các chất hóa học như axit Citric, vitamin C, Natri Borohydride ($NaBH_4$), Ethanol (C_2H_6O), Ethylene Glycol ($C_2H_6O_2$). Phương pháp sử dụng các nhóm rượu đa chức vừa kể ở trên, thông thường người ta gọi là *phương pháp polyol*.

Để các hạt phân tán tốt trong dung môi mà không bị kết tụ thành đám, người ta sử dụng *phương pháp tĩnh điện* để làm cho bề mặt các hạt nano có cùng điện tích và đẩy nhau hoặc dùng phương pháp bao bọc chất hoạt hóa bề mặt. Phương pháp tĩnh điện đơn giản nhưng bị giới hạn bởi một số chất khử. Ngoài ra, người ta cũng thường sử dụng *phương pháp bao phủ* để làm các hạt không kết tập lại với nhau, phương pháp này có thể làm cho bề mặt hạt nano có các tính chất cần thiết cho các ứng dụng. Nhìn chung, phương pháp này khá hiệu quả, tuy nhiên nó cũng khá là phức tạp. Gần đây, các hạt nano Ag, Au, Pt, Pd, Rh với kích thước từ 10 đến 100 nm người ta đã sử dụng phương pháp bao phủ này để chế tạo.

2.7.1. Các chất khử, tác nhân khử

Phản ứng khử hóa học bao gồm các tác nhân khử phản ứng với muối của kim loại theo phương trình hóa học sau đây:



$$mMe^{n+} + nRed \rightarrow mMe^0 + nOx \qquad (2.8)$$

Bảng 2.2 dưới đây cung cấp một danh sách các chất phản ứng phổ biến nhất được sử dụng trong việc khử vàng, bạc, và các muối đồng cùng với các điều kiện thích hợp.

Bảng 2.2: Các chất phản ứng phổ biến được sử dụng trong khử vàng, bạc và đồng

Mẫu kim loại	E^0/V	Hóa chất điều chế	Điều kiện	Tốc độ
Au^{3+} Ag^{+}	≥ + 0,7	Rượu, polyols	≥ 70°C	Chậm
		Aldehyt, đường	< 50°C	Trung bình
		Hydrazine, H_3PO_2	Môi trường xung quanh	Nhanh
		$NaBH_4$, boranes	Môi trường xung quanh	Rất nhanh
		Citrat	> 70°C	Trung bình
Cu^{2+}	< 0.7 và ≥ 0	polyols	>120°C	Chậm
		Aldehyt, đường	70-100 °C	Chậm
		Hydrazine, hydro	< 70°C	Trung bình
		$NaBH_4$	Môi trường xung quanh	Nhanh

2.7.2. Tổng hợp các hạt nano vàng

Hiện nay, có rất nhiều công trình đã công bố liên quan đến việc tổng hợp của các hạt nano vàng bằng các chất khử, chẳng hạn như Natri borohydride ($NaBH_4$), axít asorbic trong sự hiện diện của Bromide cetyltrimethylammonium (công thức phân tử là $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$, viết tắt là CTAB), đường (glucose, fructose và sucrose).

Ngoài ra, còn có một phương pháp phổ biến để tổng hợp các hạt nano vàng là khử axít hydrochloroauric ($HAuCl_4$) với Natri citrat ($C_6H_5O_7Na_3$), hạt nano vàng có hình dạng là các hình cầu được bao quanh bởi một lớp ion cung cấp điện tích âm ($AuCl_2$), giúp các hạt này không kết tập lại với nhau nhờ lực đẩy tĩnh điện.

2.7.3. Tổng hợp các hạt nano bạc

Rất nhiều các bài báo đã sử dụng phương pháp khử hóa học để tổng hợp các hạt nano bạc từ muối bạc. Các phản ứng mô tả ở đây sử dụng bạc nitrat ($AgNO_3$) là vật liệu bắt đầu. Hóa chất dùng để khử trong phương pháp này rất khác nhau, trong việc lựa chọn các chất khử, số lượng và nồng độ các chất phản ứng, nhiệt độ, tỷ lệ pha trộn, và thời gian phản ứng. Vì vậy, đường kính của các hạt phụ thuộc rất nhiều vào các điều kiện kể trên.

2.7.4. Tổng hợp các hạt nano đồng

So với việc tổng hợp các hạt nano bạc và vàng, việc tổng hợp của các hạt nano đồng là khó khăn và thách thức lớn. Trong quá trình chế tạo, người ta nhận thấy các hạt nano đồng khá ổn định trong dung dịch nước. Tuy nhiên, khi các hạt nano đồng được tiếp xúc với không khí, quá trình oxy hóa bề mặt xảy ra và chúng thường kết tập lại sau một thời gian ngắn. Để tránh quá trình oxy hóa, các phương pháp khử thường được thực hiện trong khí trơ như Argon, nitơ, trong các dung môi hữu cơ hoặc hệ thống vi nhũ tương, và trong sự hiện diện của các polymer bảo vệ hoặc các chất bao phủ bề mặt.

Trong kỹ thuật khử hóa học, muối đồng được khử bằng chất khử như natri borohydride ($NaBH_4$), hydrazine (N_2H_4), ascorbate, polyol, rượu isopropyl với CTAB, cũng như glucose.

2.7.5. Cơ chế hình thành các hạt nano

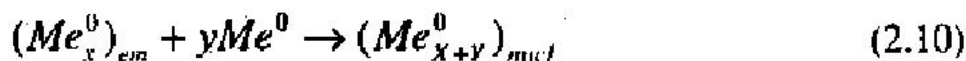
Các nguyên tử kim loại được tổng hợp bằng cách khử trong các dung dịch về cơ bản là không thể hòa tan, dẫn đến sự hình thành các đám hạt mà người ta thường gọi là sự kết tụ chậm của đám phôi. Điều này được biểu diễn bởi phương trình (2.9).



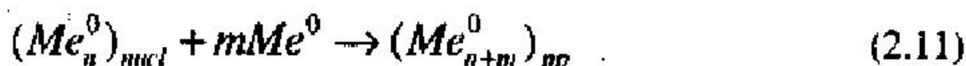
$$xMe^0 \leftrightarrow (Me_x^0)_{em} \quad (2.9)$$

Sự tồn tại của các cụm kim loại rất nhỏ có chứa một số lượng các nguyên tử tương ứng với các "số ma thuật", là ổn định hơn. Các phôi có kích thước trung bình hoặc phân tách hoặc phát triển để trở thành ổn định. Việc đưa các nguyên tử kim loại mới vào hệ thống

cho phép các phôi đạt đến một kích thước đáng kể và tách ra khỏi các dung dịch ở dạng hạt rắn, được gọi là các mầm $(Me_x^0)_{nucl}$:

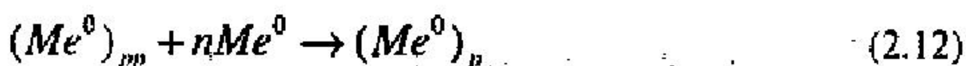


$$(Me_x^0)_{em} + yMe^0 \rightarrow (Me_{x+y}^0)_{nucl} \qquad (2.10)$$



$$(Me_n^0)_{nucl} + mMe^0 \rightarrow (Me_{n+m}^0)_{pp} \qquad (2.11)$$

Các hạt nhân phát triển thành các hạt nano ban đầu thông qua việc sự bổ sung thêm của các nguyên tử kim loại:



$$(Me^0)_{pp} + nMe^0 \rightarrow (Me^0)_p \qquad (2.12)$$

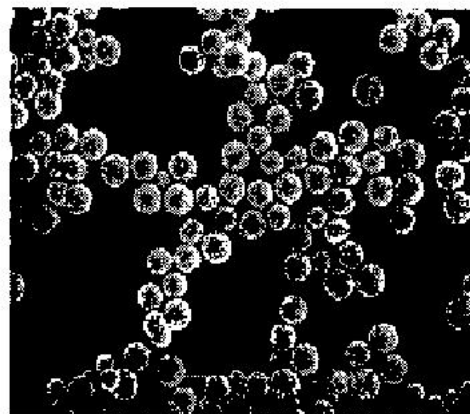


$$m(Me^0)_{pp} \rightarrow (Me^0)_p \qquad (2.13)$$

Ở giai đoạn này, có thể xảy ra hai trường hợp: hoặc là tiếp tục có sự khuếch tán của các nguyên tử vào các hạt ban đầu theo *cơ chế khuếch tán* ở phương trình (2.12) hoặc các hạt nano ban đầu kết tập lại để tạo thành các hạt kim loại cuối cùng (*cơ chế kết tập* hay *cơ chế tập hợp* theo phương trình (2.13)).

Cũng có thể có khả năng cho cả hai cơ chế tăng trưởng và kết tập này xảy ra đồng thời trong cùng một hệ. Mật độ và hình dạng của các hạt cuối cùng phụ thuộc vào cơ chế nào chiếm ưu thế trong hệ. Cơ chế tăng trưởng sẽ thúc đẩy sự hình thành của tinh thể kim loại mật độ cao và với hình dạng thông thường. Hình 2.8a cho thấy hạt nano đồng có cấu trúc lập phương bằng cơ chế này. Các hạt kim loại được tổng hợp thông qua cơ chế tập hợp chủ yếu là hình cầu và với mật độ thấp hơn. Hình 2.8b hiển thị các hạt vàng được tổng hợp bởi cơ chế này.





(a) (b)

Hình 2.8: a) Ảnh SEM của các hạt nano đồng (Cu) được tổng hợp bằng phương pháp khử và được bao phủ bởi PVP; b) Ảnh SEM của các hạt nano vàng (Au) được chế tạo bằng cách khử $HAuCl_4$ với acid ascorbic

Kích thước cuối cùng của các hạt nano phụ thuộc vào quá trình được gọi là "siêu bão hòa". Quá trình này được mô tả là sự liên kết của các nguyên tử kim loại nhỏ, một bộ phận nhỏ của các nguyên tử kim loại tham gia vào quá trình tạo mầm trong sự tương quan với tổng số nguyên tử kim loại, và phụ thuộc vào mức độ của sự kết hợp. Trạng thái siêu bão hòa cao của các nguyên tử kim loại sẽ tạo ra một số lượng lớn của các mầm và tiêu thụ một phần lớn các nguyên tử kim loại trong hệ. Trong trường hợp này, nếu cơ chế tập hợp được ngăn chặn thì sự gia tăng kích thước sẽ xảy ra do sự sát nhập của các nguyên tử kim loại còn lại trong dung dịch. Tuy nhiên, có một điều thú vị là các hạt cuối cùng vẫn ở trong phạm vi kích thước nano.

Để tạo ra các hạt lớn hơn (trong khoảng micromét và submicrometer), cần phải tạo ra một số lượng các hạt mầm nhỏ và tiêu thụ chỉ một phần nhỏ của các nguyên tử kim loại, nhờ đó các nguyên tử kim loại còn lại trong dung dịch sẽ tiếp tục hình thành các hạt lớn hơn nhờ vào cơ chế tập hợp. Quá trình này đạt được nhờ vào các phản ứng chậm và sự bổ sung từ các nguyên tử kim loại vào hệ.

2.7.6. Ứng dụng của hạt nano bạc và vàng

So với chất nhuộm hữu cơ, sự hấp thụ ánh sáng của các hạt nano vàng và bạc cao hơn rất nhiều, các nghiên cứu chỉ ra rằng, khả

năng hấp thụ ánh sáng của các hạt nano kim loại lớn gấp hơn 1 triệu lần so với chất nhuộm. Nhờ vậy, các hạt nano vàng và bạc đã được nghiên cứu dùng làm các cảm biến đo màu quan trọng. Độ nhạy của cảm biến quang học phụ thuộc mạnh vào kích thước, cấu trúc, hình dạng của các hạt nano, và chiết suất của môi trường xung quanh.

Ví dụ:

Khi chiết suất của môi trường xung quanh thay đổi, cường độ và vị trí của đỉnh plasmon bề mặt cũng thay đổi. Sự gia tăng chiết suất thường làm cho đỉnh plasmon bề mặt chuyển sang bước sóng dài hơn. Sự dịch chuyển đỏ của đỉnh plasmon bề mặt cũng có thể được gây ra bởi sự tập hợp của các hạt và đã được sử dụng cho việc phát hiện glucose và protein. Vì thế, người ta đã sử dụng các hạt nano bạc được phủ bởi axít boronic để phát hiện và theo dõi lượng đường trong máu. Các tương tác giữa các hạt nano bạc phủ axít boronic với lượng đường dẫn đến sự kết tập của các hạt nano kèm theo một sự thay đổi đỉnh plasmon của các hạt nano bạc từ 397 nm đến 640 nm.

Hạt nano bạc có thể được sử dụng trong y học để giảm bớt sự nhiễm trùng trong điều trị bỏng, để ngăn chặn vi khuẩn xâm nhập trên các vật liệu y và nha khoa, vật liệu thép không gỉ, để loại bỏ các vi khuẩn trên các loại vải dệt, hoặc có thể được sử dụng cho xử lý nước. Hoạt động kháng khuẩn của các hạt keo nano bạc bị ảnh hưởng bởi kích thước của các hạt. Cụ thể là: Kích thước siêu nhỏ của các hạt nano làm cho chúng có diện tích bề mặt lớn nhiều so với khối lượng của chúng. Điều này cho phép chúng dễ dàng tương tác với các hạt khác và tăng hiệu quả kháng khuẩn. Có thể kể một vài sản phẩm chứa hạt nano bạc như:

- Các dụng cụ chứa thực phẩm: Những đồ dùng bằng nhựa như bình sữa cho trẻ em có pha thêm hạt nano bạc có tác dụng khử trùng. Kết quả kiểm tra cho thấy chúng có khả năng diệt 99.9% vi khuẩn.

- Giày dép và đồ may mặc: Hạt nano bạc được tẩm vào các loại sợi để diệt khuẩn và khử mùi. Ví dụ: Tất làm *bằng sợi nilon có pha nano bạc.*

- **Các thiết bị điện tử:** Ngày nay trong hầu hết các thiết bị như máy điều hòa, tủ lạnh, máy giặt,... các nhà sản xuất thường sử dụng các bộ lọc chứa các hạt nano bạc dùng để khử khuẩn.

- **Trong lĩnh vực y tế:** Ví dụ như khẩu trang nano bạc: Được thiết kế với 3 - 4 lớp gồm hai lớp vải, một lớp vật liệu tẩm nano bạc và than hoạt tính ở giữa, loại khẩu trang này có khả năng diệt khuẩn, diệt virus, lọc không khí rất tốt. Lớp vải tẩm nano bạc có chức năng diệt vi khuẩn, virus, nấm bị giữ lại trên khẩu trang đồng thời có tác dụng khử mùi.

Gần đây, các nhà sinh học Mỹ đã điều chế một chế phẩm đặc biệt gọi là nano-vàng. Chế phẩm này có thể tiêu diệt nhanh chóng và an toàn bệnh ung thư tuyến tiền liệt.

2.7.7. Ứng dụng của hạt nano đồng

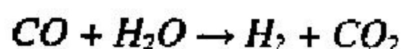
Các hạt nano đồng, do tính chất vật lý và hóa học độc đáo và chi phí tổng hợp thấp nên gần đây đã được các nhà khoa học trong và ngoài nước quan tâm nghiên cứu. Ứng dụng tuyệt vời của các hạt nano đồng là hệ thống truyền nhiệt, kháng khuẩn liệu, vật liệu siêu bền, cảm biến, và cách làm chất xúc tác. Tuy nhiên, hạt nano đồng dễ dàng bị oxy hóa để tạo thành oxít đồng, vì thế, các hạt nano đồng thường được bao phủ trong các vật liệu hữu cơ hoặc vô cơ như các-bon, silica nhằm giúp chúng không bị oxy hóa.

Keo đồng đã được sử dụng như một tác nhân kháng khuẩn trong nhiều thập kỷ. Các hạt nano đồng hạt được phân tán với kích thước từ 2 đến 5 nm được nhúng vào sepiolite (có công thức phân tử là $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(H_2O)_4.8H_2O$) đã cho thấy khả năng kháng khuẩn mạnh và có thể làm giảm 99,9% nồng độ vi sinh vật. Các hạt nano đồng với kích thước khoảng 6 nm được phủ trên các màng polyvinyl thể hiện một hiệu ứng đáng kể, nó giúp ức chế sự tăng trưởng của vi sinh vật (E.coli và S. cerevisiae). Ngoài ra, do sự ổn định của các hạt nano đồng cộng với tính chất khử trùng mạnh mẽ của chúng, các hạt nano đồng có thể được sử dụng trong sơn hoặc nhựa phủ bên ngoài các thiết bị bệnh viện.

Chất lỏng thông thường có đặc tính truyền nhiệt kém, khi kết hợp các chất lỏng này với các hạt nano kim loại sẽ giúp tăng độ dẫn

nhiệt lên gấp ba lần so với một chất lỏng tinh khiết và có thể tăng gấp hai lần tỷ lệ chuyển giao nhiệt của chất lỏng. Các nhà khoa học đã nghiên cứu và chỉ ra rằng: chỉ thêm 0.3% thể tích các hạt nano đồng với đường kính trung bình nhỏ hơn 10 nm vào trong dung dịch ethylene glycol sẽ làm tăng tính dẫn nhiệt của nó lên đến 40%.

Bên cạnh các tính chất kể trên, một vấn đề lớn phải đối mặt với công nghệ pin nhiên liệu, đó là sự thải ra rất lớn khí các-bon monoxít (CO) trong quá trình hydro hóa. Để loại bỏ các sản phẩm phụ CO, người ta thường kết hợp nó với nước để tạo ra khí hydro và các-bon điôxít (CO_2) trong một quá trình được gọi là phản ứng "thay đổi khí nước" theo phản ứng dưới đây.



$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$$

Với sự hỗ trợ của chất xúc tác là các hạt nano vàng hoặc nano đồng với sự hỗ trợ của một oxít kim loại như oxít kẽm (ZnO) hoặc oxít xeri (CeO_2) đã giúp phản ứng "thay đổi khí nước" có thể chuyển đổi một phần lớn khí CO thành CO_2. Đặc biệt, người ta thấy rằng, các hạt nano đồng có khả năng hoạt động xúc tác mạnh nhất khi chúng có kích thước rất nhỏ (khoảng từ 2 đến 4 nm).

Tài liệu tham khảo

[1] Nguyễn Hoàng Hải, *Hạt nano kim loại*, Vietsciences, 2007.

[2] Mozhgan Bahadory, *Synthesis of Noble Metal Nanoparticles*, Thesis of Doctor of Philosophy, Drexel University, 2008.

[3] Poole, C. P., and Owens, F. J. *Introduction to Nanotechnology*, Wiley Interscience: New Jersey, 2003.

[4] K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, and George C. Schatz, The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107 (3), pp 668–677.

[5] Mark L. Brongersma, Pieter G. Kik (Editors), *Surface PlasmonNanophotonics*, Spinger, 2007.

CHƯƠNG 3

VẬT LIỆU OXÍT KIM LOẠI CẤU TRÚC NANO

Vật liệu oxít kim loại cấu trúc nano có rất nhiều ứng dụng trong đời sống, như trong lĩnh vực điện tử, quang học, quang tử học, cảm biến, quang xúc tác, y sinh học,... Và ngày càng nhiều loại vật liệu được nghiên cứu và đem ra ứng dụng, có thể kể đến các loại vật liệu như oxít kẽm, oxít titan, oxít vanadi, oxít sắt,...

Trong các loại oxít kể trên, oxít titan đi-oxít (TiO_2) và oxít kẽm (ZnO) được nghiên cứu từ rất lâu (vào những năm đầu thế kỷ 20) và ngày nay vẫn còn tiếp tục nghiên cứu. TiO_2 và ZnO là hai loại vật

liệu rẻ tiền, không độc hại và thân thiện với môi trường, đồng thời là một trong những loại vật liệu được ứng dụng rộng rãi trong đời sống.

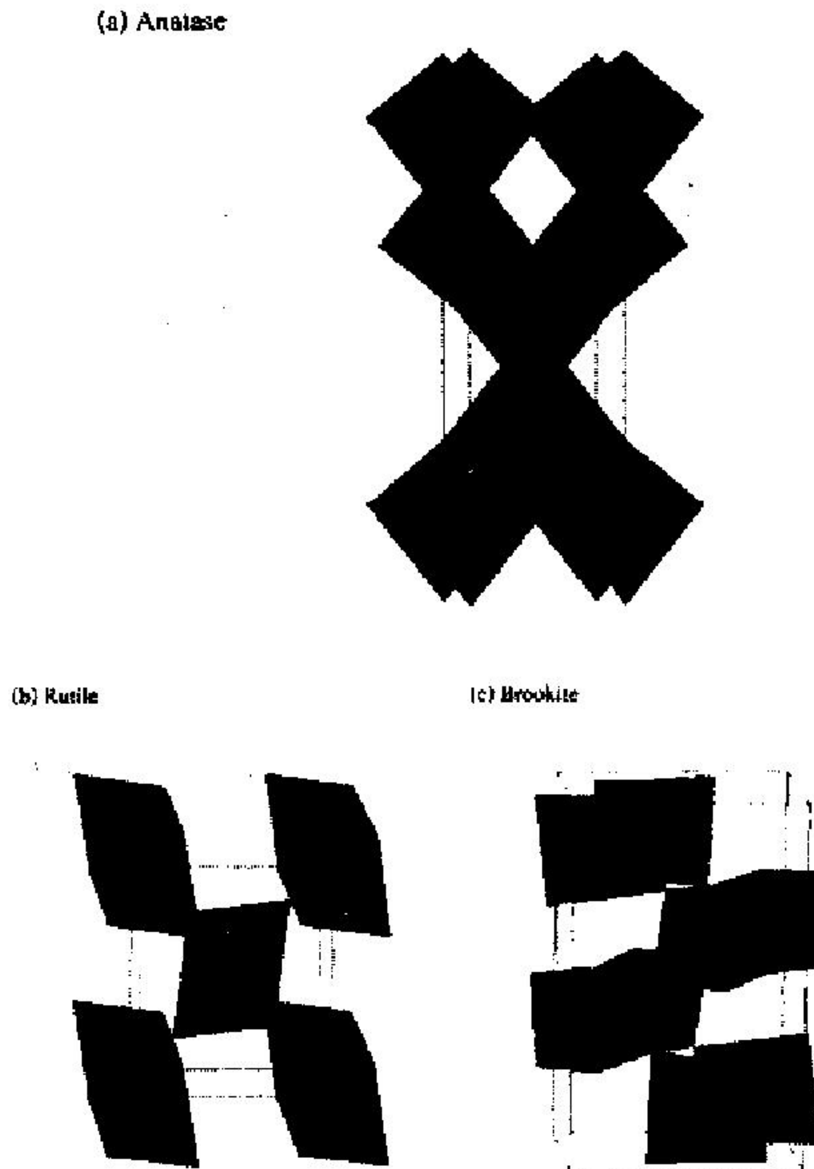
Về hình thái học, các vật liệu oxít kim loại có nhiều hình dạng như hạt nano, cấu trúc một chiều bao gồm thanh nano, dây nano, sợi nano, ống nano,...và màng mỏng.

3.1. TITAN ĐI-ÔXÍT (TiO_2)

3.1.1. Cấu trúc tinh thể của TiO_2 [9]

TiO_2 vô định hình (còn gọi là titania) là một chất rắn màu trắng, khối lượng phân tử 79,866 g/mol, khối lượng riêng 4,23 g/cm^3, nhiệt độ nóng chảy 1843^{o}C, không độc hại với môi trường và cơ thể người cũng như động vật.

Trong tự nhiên, vật liệu TiO_2 có ba dạng kết tinh là anatase, rutile, brookite. Trong đó, rutile là bền vững và phổ biến nhất trong tự nhiên (dưới dạng thạch anh, khoáng rutile), hai dạng còn lại đều có thể chuyển thành rutile ở nhiệt độ cao nhưng hiếm gặp trong tự nhiên, đặc biệt dạng brookite thể hiện tính chất khác hẳn hai dạng rultile và anatase nhưng rất hiếm gặp nên ít được nghiên cứu.

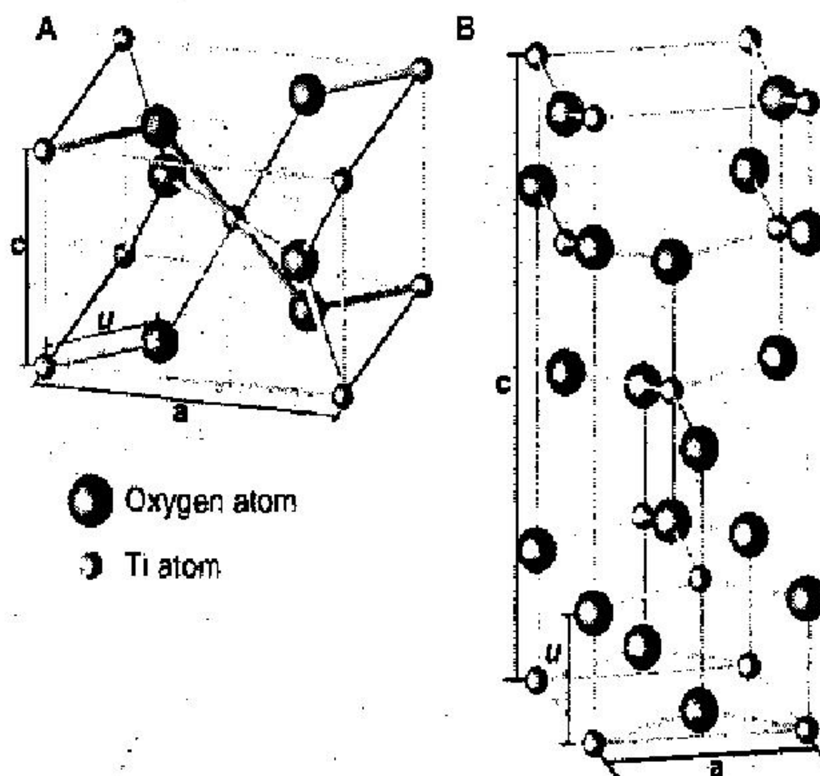


Hình 3.1: Các dạng thù hình của TiO_2 trong tự nhiên

Ba pha tinh thể được đặc trưng bởi các tính chất quang, điện khác nhau như độ truyền qua T, hệ số hấp thụ α và năng lượng vùng cấm E_g. Tùy theo phương pháp chế tạo, các thông số lắng đọng, sự pha tạp hay xử lý nhiệt sau khi lắng đọng mà tỉ lệ các pha có thể thay đổi, từ đó dẫn đến sự thay đổi tính chất quang, điện.

Bảng 3.1: Các thông số cấu trúc của 3 dạng thù hình của TiO_2

Dạng thù hình	Trật tự sắp xếp	Nhóm không gian	Tỉ trọng (g/cm^3)	Hằng số mạng			
				a	b	c	c/a
Rutile	Tetragonal	P42/mmm	4,24	0,4584	-	0,2953	0.644
Anatase	Tetragonal	$I4_1$/amd	3,83	0,3733	-	0,937	2,51
Brookite	Orthohombic	Pbca	4,17	0,5436	0,9166	-	0,944



Hình 3.2: Cấu trúc bát diện của TiO_2 [3]

Anatase và rutile là hai dạng thù hình phổ biến của TiO_2, cấu trúc tinh thể của hai dạng này đều thuộc hệ tứ phương hình 3.2. Mỗi nguyên tử được bao quanh bởi sáu nguyên tử oxy ở trên các đỉnh của

một bát diện. Tuy nhiên, trong tinh thể anatase các đa diện phối trí tám mặt bị biến dạng mạnh hơn so với rutile, khoảng cách Ti-Ti ngắn hơn và khoảng cách Ti-O dài hơn. Điều này ảnh hưởng đến cấu trúc điện tử của hai dạng tinh thể, kéo theo sự khác nhau về các tính chất vật lý và hóa học. Dạng nhiệt động lực học bền nhất của TiO_2 là rutile, do rutile có pha tinh thể chặt hơn anatase và brookite.

Tuy nhiên trong cả hai dạng thù hình trên của TiO_2 thì chỉ có dạng anatase thể hiện tính hoạt động nhất dưới sự có mặt của ánh sáng mặt trời. Đó là do sự khác biệt về cấu trúc vùng năng lượng của anatase so với rutile, dẫn đến một số tính chất đặc biệt của anatase. Trong bảng 3.2 cho ta các thông số vật lý của hai dạng thù hình này.

Bảng 3.2: So sánh một số thông số cơ bản của anatase và rutile

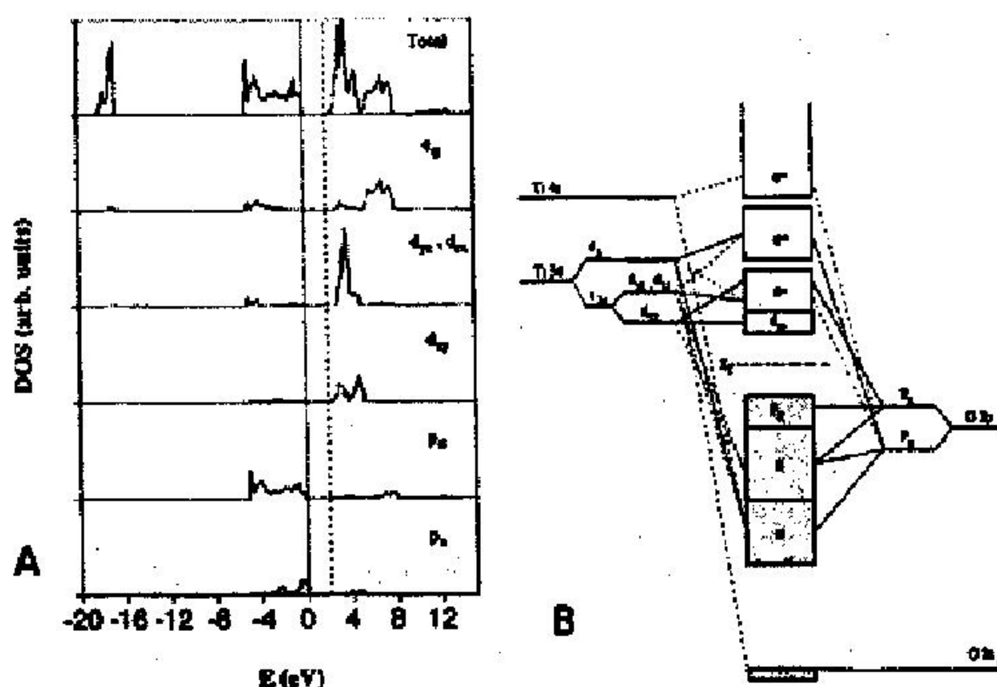
Tính chất	**Anatase**	**Rutile**
Hệ tinh thể	Tetragonal	Tetragonal
Khối lượng riêng (g/cm^3)	3,895	4,25
Độ khúc xạ	2,52	2,71
Độ cứng (thang Moh)	$5,5 \div 6,0$	$6,0 \div 7,0$
Hằng số điện môi	31	114
Nhiệt độ nóng chảy(°C)	Nhiệt độ cao chuyển thành rutile	1858

3.1.2. Cấu trúc vùng của vật liệu TiO_2 [9]

Liên kết TiO_2 là liên kết ion, liên kết xuất hiện giữa các ion trái dấu thông qua lực hút tĩnh điện. Khi tạo thành tinh thể, mỗi nguyên tử Ti nhường bốn điện tử trở thành cation Ti^{4+} (có cấu hình điện tử là $3s^2\ 3p^6$), mỗi nguyên tử O nhận hai điện tử trở thành anion O^{2-} (có cấu hình điện tử là $2s^2\ 2p^6$). Trong tinh thể Cation Ti^{4+} không có điện tử nào ở phân lớp 4s tạo thành vùng 4s không chứa điện tử nào, còn anion O^{2-} có đủ sáu điện tử ở phân lớp 2p tạo thành vùng 2p đầy điện tử. Khoảng cách giữa vùng 4s và vùng 2p lớn hơn 3 eV.

Mật độ trạng thái của TiO_2 bao gồm: Ti e_g, Ti t_{2g} (d_{yz}, d_{zx} và d_{xy}), O p_σ và O p_π như trong hình 3.3. Vùng hóa trị dưới có thể được phân ly thành ba vùng chính: liên kết σ trong vùng năng lượng thấp do liên kết O p_σ gây ra, liên kết π trong vùng năng lượng giữa và trạng thái O p_π trong vùng năng lượng cao gây ra do trạng thái không liên kết của O p_π ở đỉnh vùng hóa trị, đây là nơi mà sự lai hóa với trạng thái xem như không đáng kể. Sự đóng góp của liên kết π yếu hơn so với liên kết σ. Vùng dẫn được phân ly thành hai vùng: Ti e_g (> 5 eV) và t_{2g} (< 5 eV). Trạng thái d_{xy} trội hơn ở đáy của vùng dẫn. Trong khi đó trong vùng t_{2g}, hai trạng thái phổ biến nhất là d_{yz} và d_{zx}.

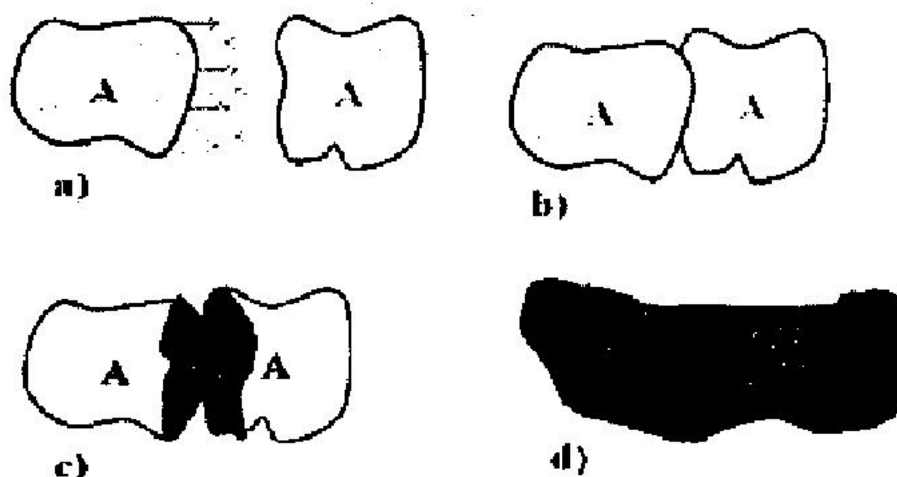
Trong giản đồ liên kết orbital phân tử trong hình 3.3, một đặc trưng đáng chú ý được tìm thấy trong các trạng thái không liên kết ở gần vùng cấm là orbital không liên kết O_{pp} ở đỉnh vùng hóa trị và trạng thái không liên kết d_{xy} ở đáy vùng hóa trị. Đặc trưng tương tự cũng được tìm thấy ở rutile nhưng lại ít đáng kể trong cấu trúc anatase.



Hình 3.3: A) Các mật độ trạng thái trong cấu trúc anatase (chọn giá trị năng lượng bằng 0 ở đỉnh vùng hóa trị); B) Giản đồ liên kết orbital phân tử trong cấu trúc anatase

3.1.3. Sự chuyển pha của vật liệu TiO_2

Rutile là pha bền ở nhiệt độ phòng nhưng anatase và brookite mới là pha phổ biến hơn ở kích thước nano trong tự nhiên và trong các mẫu chế tạo. Và nhiệt độ chính là nhân tố chủ yếu quyết định sự chuyển pha trong các mẫu chế tạo. Trong đó, anatase sẽ chuyển sang brookite, brookite chuyển sang rutile theo chiều nhiệt độ tăng dần. Ta có thể điều khiển sự chuyển pha bằng cách sử dụng nhiệt trực tiếp trong quá trình chế tạo, hoặc thông qua quá trình ủ nhiệt sau đó. Việc chuyển pha từ anatase sang rutile theo một chiều, không thể chuyển ngược lại từ pha rutile sang pha anatase. Theo Amores [12] và các đồng nghiệp thì trong trường hợp ủ nhiệt, TiO_2 từ pha anatase chuyển sang pha rutile sẽ xảy ra bốn bước như được minh họa ở hình 3.4:



Hình 3.4: Quá trình chuyển pha từ anatase sang rutile do ủ nhiệt

Đầu tiên các hạt nhỏ nhất sẽ bắt đầu kết khối (a); hình thành các hạt lớn hơn (b); nhiệt độ từ quá trình ủ nhiệt sẽ tạo nên các hạt trung tâm mới của pha rutile (c); và cuối cùng hạt rutile hình thành.

Theo Hwu và các đồng nghiệp, cấu trúc tinh thể của TiO_2 phụ thuộc nhiều vào phương pháp chế tạo. Ở các hạt TiO_2 có kích thước nhỏ hơn 50 nm, pha anatase bền hơn và nếu nhiệt độ lớn hơn 937 K pha anatase sẽ chuyển sang rutile. Ye và các đồng nghiệp quan sát được rằng, ở nhiệt độ dưới 1035 K có sự chuyển pha chậm từ brookite sang anatase cùng với sự phát triển hạt. Sự chuyển pha từ brookite sang anatase và từ anatase diễn ra nhanh khi nhiệt độ nằm

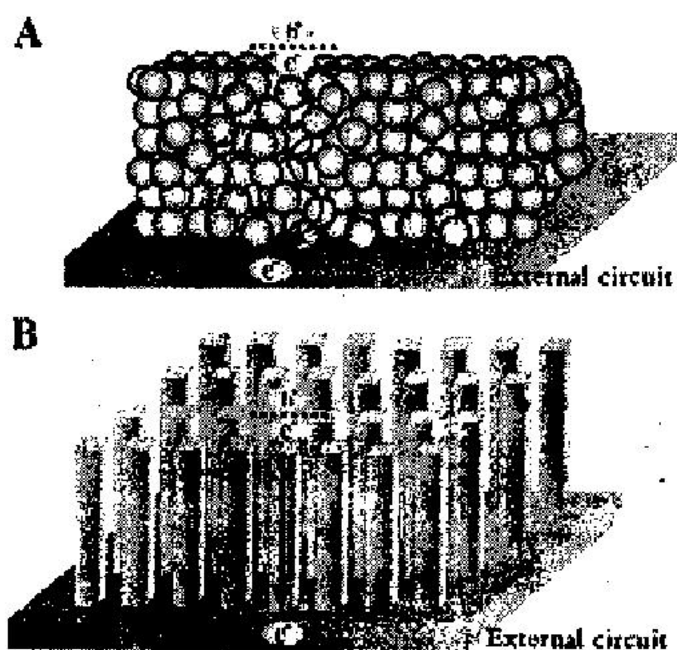
trong khoảng 1053 K - 1123 K, và các hạt ở pha rutile sẽ phát triển nhanh ở nhiệt độ trên 1123 K. Sự chuyển pha có thể không xảy ra theo quy luật: từ brookite sang anatase, anatase sang rutile, mà từ brookite cũng có thể chuyển trực tiếp sang rutile. Nhóm Kominami và các đồng nghiệp quan sát được rằng: ở nhiệt độ trên 937 K, brookite có thể chuyển pha trực tiếp sang rutile.[9].

Theo kết quả báo cáo của nhiều nhóm nghiên cứu, sự chuyển pha từ anatase sang rutile không chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, mà còn phụ thuộc vào độ tinh khiết kích thước hạt và điều kiện chế tạo [8]. Theo nhóm nghiên cứu của Zhang và Banfield, khi điều kiện phát triển đẳng nhiệt và đẳng áp, sự chuyển pha và độ bền nhiệt động của pha phụ thuộc vào kích thước hạt. Pha anatase bền ở kích thước hạt nhỏ hơn 11 nm, pha brookite bền khi hạt có kích thước từ 11 – 35 nm và ở kích thước lớn hơn 35 nm pha rutile là bền nhất. Nghiên cứu của Ahonen và các đồng nghiệp chỉ ra rằng: sự chuyển pha từ anatase sang rutile phụ thuộc vào môi trường khí chế tạo. Theo đó, anatase tổng hợp trong môi trường không khí sẽ chuyển sang pha rutile ở 973 K, còn trong môi trường khí nitơ là 1173 K.

3.1.4. Các tính chất của vật liệu nano TiO_2 [3, 8, 9]

3.1.4.1. Tính chất điện

TiO_2 thuộc bán dẫn có vùng cấm rộng, có điện trở suất cao ~ 10^{15} Ω.m. Quá trình kết tinh tự nhiên của TiO_2 thường xuất hiện các sai hỏng như lỗ trống O, Ti xen kẽ. Các sai hỏng này làm phát sinh các mức donor gần đáy vùng dẫn. Do đó, ở điều kiện bình thường vật liệu TiO_2 sẽ dẫn điện theo cơ chế của bán dẫn điện loại n. [3, 14].



Hình 3.5: Biểu diễn các điện tử truyền dẫn: A) trong các hạt nano sắp xếp không có trật tự; B) trong cấu trúc một chiều sắp xếp có trật tự. [11]

Tính chất điện vượt trội của cấu trúc một chiều thể hiện thông qua khả năng truyền dẫn điện tử. Trong các hạt nano, các điện tử truyền dẫn thông qua các lớp TiO_2 xốp, các lớp này được hình thành bởi các hạt nano kết nối lại với nhau như hình 3.5A. Các điện tử sẽ truyền theo cơ chế nhảy giữa các hạt nano. Tuy nhiên, một số các hạt không thể kết nối lại được, làm cho việc truyền dẫn điện tử không còn hiệu quả là con đường ngắn nhất. Hơn nữa, sự rối loạn cấu trúc giữa các hạt nano tinh thể làm tăng cường sự tán xạ các điện tử, làm giảm độ linh động của điện tử. Vật liệu nano cấu trúc một chiều với cơ cấu như hình 3.5B, làm các điện tử truyền dẫn theo con đường ngắn và có sự định hướng tốt theo một chiều nhất định, đã cải thiện được khoảng cách và giảm thiểu được sự mất mát điện tử do bị tái hợp ở các biên hạt, nên việc truyền dẫn điện tử có hiệu quả hơn. [11].

3.1.4.2. Tính chất quang của vật liệu nano TiO_2 [14]

Độ rộng vùng cấm của TiO_2 nanotube (một chiều) ở nhiệt độ phòng là khoảng 3,87 eV gần bằng độ rộng vùng cấm của TiO_2 nanosheet (2D), nhưng lớn hơn TiO_2 vật liệu khối (3D) 3,2 eV. Phổ

hấp thụ của TiO_2 nanotube ở nhiệt độ phòng trùng với dịch chuyển phát quang của TiO_2 nanosheet đơn lớp và đa lớp. Điều này chứng minh rằng ở nhiệt độ phòng cấu trúc nano một chiều có biểu hiện quang học của cấu trúc nano 2D. Nhưng ở cùng thời gian, khi thay đổi bán kính ống nano từ 2,5 – 5 nm, vị trí vùng hấp thu và phát xạ không thay đổi. Chứng tỏ rằng, tính chất quang của cấu trúc nano 2D trội hơn một chiều. Zhang và các đồng nghiệp cũng chỉ ra rằng, bước sóng kích thích tối ưu của TiO_2 nanowire là 473 nm, và cường độ quang phát quang của nanowire mạnh hơn nano tinh thể trong mọi trường hợp. Nanowire có hoạt động quang học mạnh hơn nano tinh thể, vì vậy TiO_2 nanowire có vùng phát quang rất mạnh trong vùng ánh sáng xanh da trời đến màu xanh lục.

3.1.4.3. Tính chất hấp phụ

Vật liệu TiO_2 cấu trúc một chiều có diện tích bề mặt lớn, tăng khả năng tương tác giữa thiết bị với môi trường trong các ứng dụng liên quan đến bề mặt và mặt tiếp xúc. TiO_2 cấu trúc một chiều với diện tích bề mặt lớn có thể sử dụng trong các ứng dụng quang xúc tác, sensor (nhờ khả năng hấp phụ tốt). Trong bảng 1.3 là diện tích bề mặt một số cấu trúc một chiều của một số nhóm nghiên cứu.

Bảng 3.3: Diện tích bề mặt của một số loại cấu trúc TiO_2 một chiều

Điều kiện tổng hợp	Hình thái	BET(m^2/g)
TiO_2 + NaOH 10M →120°C trong 48 giờ, ủ nhiệt 540°C	Thanh nano và ống nano 15 - 40 nm, dài vài trăm nm	145 [5]
TiO_2 + NaOH 10M → 200°C trong 24 giờ	$H_2Ti_3O_7.xH_2O$ Nanorod	34.1[1, 18]
TiO_2 + NaOH 10M → 170°C trong 170 giờ	Ống nano 9 nm, dài vài chục nm	128 [10]
Titanium butoxide + NH_3 28% → 170°C, 72 giờ	Nanorod 60 - 80 nm, dài 300 - 600 nm	19 [13]
Titanium butoxide + NH_3 28% → 150°C, 72 giờ	Nanofiber 20-100 nm, dài vài chục μm	10 [13]
TiO_2 + NaOH→ 130 – 180°C, 12 – 36 giờ	Ống nano 7 nm	80,44 [19]

3.1.5. Ứng dụng của vật liệu nano TiO_2

Vật liệu nano một chiều với các tính chất điện, quang vượt trội, cùng với kích thước nhỏ và khả năng phản ứng hóa học đã mở ra một loạt các ứng dụng trong các lĩnh vực như: nano điện tử, quang điện tử, điều trị và chẩn đoán y học, xúc tác, sensor... Đặc biệt, TiO_2 một chiều có định hướng thẳng đứng, độ dày và sự phân bố chiều dài đồng đều, bề mặt vật liệu xốp và được sắp xếp khá trật tự, rất thuận lợi cho các ứng dụng như pin mặt trời nhuộm, quang xúc tác, sensor.

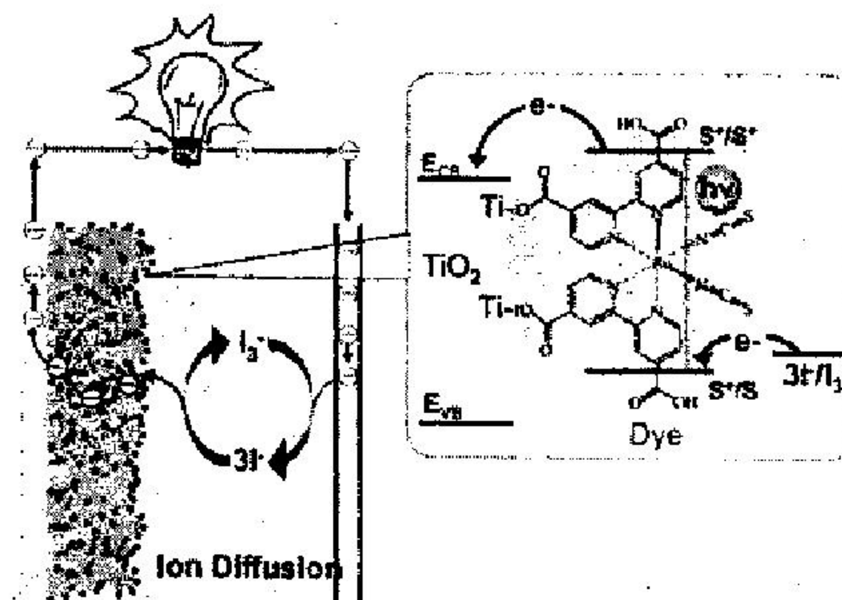
3.1.5.1. Trong pin mặt trời [2, 4, 5, 14]

Vật liệu TiO_2 được sử dụng làm điện cực trong pin mặt trời nhuộm là do độ rộng vùng cấm của TiO_2, rất phù hợp với độ rộng vùng cấm của vật liệu polymer $E_c(TiO_2) < E_{HOMO}$ (chất nhuộm, hữu cơ), qua đó giúp điện tử dễ dàng truyền tải từ phân tử polymer sang lớp TiO_2. Mặt khác, độ linh động và độ dài khuếch tán của hạt tải (electron, lỗ trống) ở vật liệu hữu cơ như ở lớp nhuộm hoặc polymer thường thấp, do đó giới hạn độ dày của lớp hữu cơ chỉ khoảng 10 – 20 nm dẫn đến hiệu suất của pin mặt trời giảm. Việc truyền dẫn hạt tải nhờ vật liệu nano TiO_2 sẽ giải quyết được khuyết điểm trên của vật liệu hữu cơ. Nhờ đó bề dày của lớp hữu cơ có thể đảm bảo độ dày lớp hữu cơ là 100 nm nên có thể đảm bảo hấp thụ hết ánh sáng trong vùng UV-Vis và từ đó làm hiệu suất của pin mặt trời được cải thiện.

Cơ chế:

Khi ánh sáng mặt trời chiếu vào DSSC, photon có năng lượng thích hợp kích thích một electron nhảy từ vùng LUMO lên vùng HOMO, để lại lỗ trống trong vùng LUMO. Electron ở vùng HOMO nhảy sang vùng dẫn của TiO_2 và nhanh chóng được khuếch tán ra lớp điện cực. Electron được dẫn ra mạch ngoài để sinh ra dòng điện.

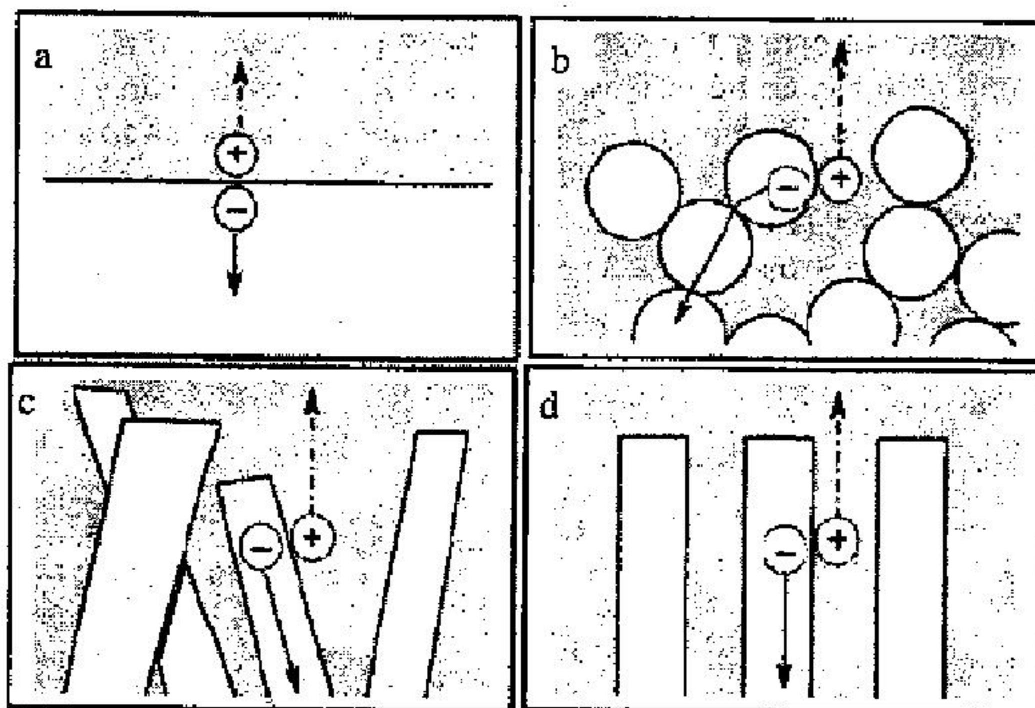
Các electron từ lớp electrolyte chuyển qua vùng LUMO, tái hợp với lỗ trống làm tái sinh lớp nhuộm hữu cơ. Các electron sau khi trở về cực thu sẽ chuyển vào lớp electrolyte thực hiện quá trình khử để tạo ra electron, bù vào lượng electron đã bị chuyển vào lớp nhuộm hữu cơ. Kết thúc một chu trình tuần hoàn.



Hình 3.6: Cơ chế hoạt động chính trong pin mặt trời nhuộm [3]

Hiệu suất của pin mặt trời nhuộm phụ thuộc vào ba yếu tố: (1) khả năng hấp thụ ánh sáng, (2) hiệu suất phân ly hạt tải, (3) khả năng truyền dẫn hạt tải. Đối với pin mặt trời nhuộm sử dụng TiO_2 hạt nano trước đây có thể đảm bảo hai yếu tố đầu tiên nhưng luôn bị hạn chế trong khả năng truyền dẫn điện tử (đã đề cập trong tính chất điện của TiO_2 một chiều). Việc sử dụng TiO_2 cấu trúc một chiều trong pin mặt trời nhuộm làm tăng hiệu suất truyền dẫn điện tử. Các điện tử được truyền dẫn đến điện cực trong các thanh nano được sắp xếp có trật tự do đó các điện tử sẽ di chuyển dễ dàng hơn rất nhiều so với việc "nhảy" từ hạt nano này sang hạt nano khác (hình 3.7).

Mặt khác, các điện tử này sẽ không bị đánh mất do tái hợp ở các biên hạt nano. Hơn nữa, vùng cấm của nano cấu trúc một chiều có thể thay đổi theo đường kính. Vì vậy, ta có thể thay đổi đường kính của TiO_2 cấu trúc một chiều để phổ hấp thụ của TiO_2 chồng với phổ phát xạ của mặt trời, như vậy vùng hấp thụ sẽ được mở rộng hơn [2]. Những điều này làm hiệu suất của pin mặt trời tăng đáng kể.



Hình 3.7: Minh họa sự dịch chuyển của hạt tải trong: a) tiếp xúc pn; b) hạt nano trong polymer dẫn; c) nanorod định hướng ngẫu nhiên trong polymer dẫn; d) nanorod định hướng trật tự trong polymer dẫn

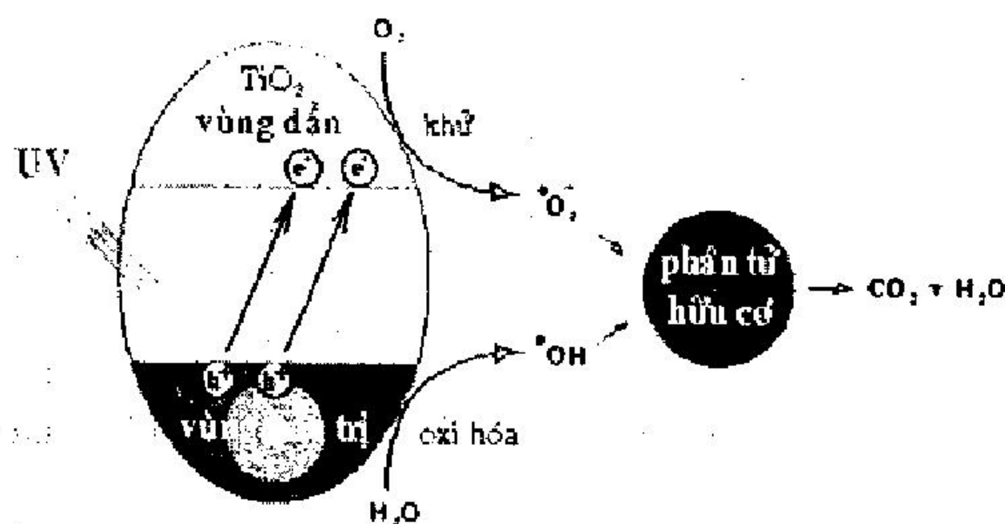
3.1.5.2. Trong lĩnh vực quang xúc tác [6, 18]

Chất quang xúc tác là chất có khả năng thực hiện xúc tác khi được chiếu ánh sáng thích hợp, nó có thể tạo ra một loạt quy trình giống như phản ứng oxy hoá - khử và các phân tử ở dạng chuyển tiếp có khả năng oxy hoá - khử mạnh. TiO_2 là chất quang xúc tác phổ biến nhất hiện nay do vùng cấm của nó phù hợp thế oxy hóa, khử. Ngoài ra, TiO_2 là chất trơ về mặt hóa học và sinh học, không độc, rẻ và rất dễ sản xuất.

TiO_2 cấu trúc một chiều với diện tích bề mặt lớn (bảng 3.3) và nhờ định hướng thẳng đứng nên dễ dàng để các phân tử bẩn đi vào làm tăng hiệu quả quang xúc tác.

Khi được kích thích bởi ánh sáng có bước sóng thích hợp ($\lambda < 388$ nm), TiO_2 sẽ bứt một điện tử từ vùng hóa trị lên vùng dẫn. Quá trình kích thích này sẽ sản sinh một điện tử trong vùng dẫn và một lỗ

trống trong vùng hóa trị. Một phần các cặp e – lỗ trống sản sinh ra từ quá trình xúc tác quang khuếch tán tới bề mặt của chất xúc tác (cặp e – lỗ trống sẽ bị bẫy tại bề mặt) và tham gia vào quá trình phản ứng hoá học với các phân tử chất cho (D-donor) hay chất nhận (A-acceptor). Trong TiO_2, các lỗ trống (h^+) có phản ứng oxy hóa mạnh, nó có thể tác dụng trực tiếp với H_2O hoặc anion OH^- tạo ra gốc tự do hydroxyl •OH có tính oxy hóa rất mạnh (E = 3,06 eV). Electron trên vùng dẫn sẽ khử oxy hấp thụ tạo thành anion gốc tự do superoxide. Chính các gốc hydroxyl và superoxide $\bullet O_2^-$ có khả năng oxy hóa khử các chất hữu cơ.



Hình 3.8: Cơ chế quang xúc tác của TiO_2

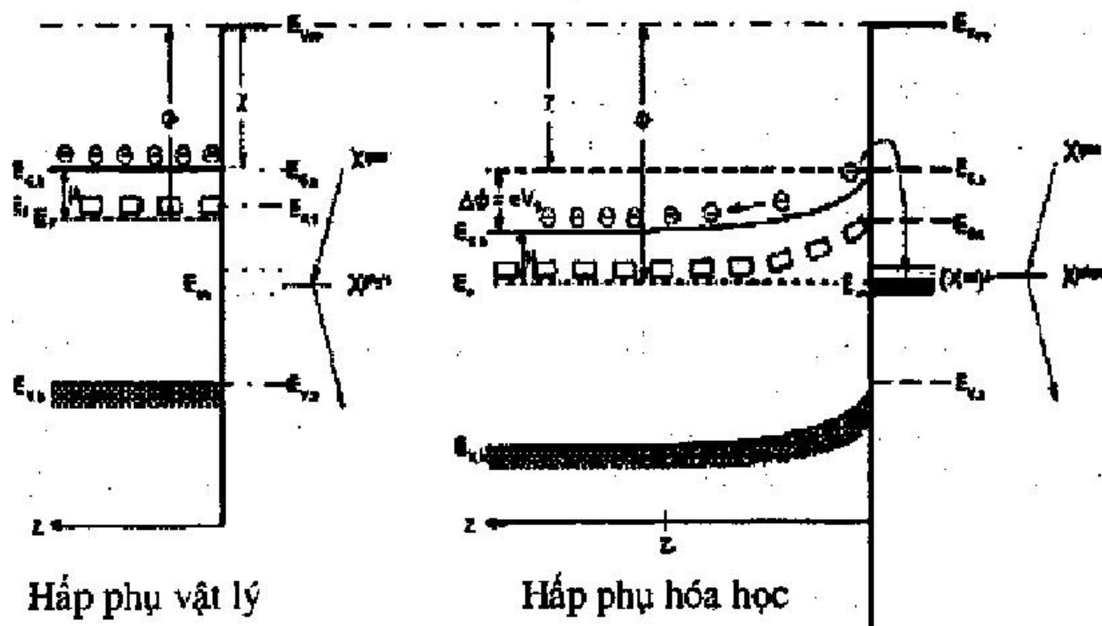
3.1.5.3. Cảm biến khí và chất hữu cơ

3.1.5.3.1. Cảm biến khí [15-17]

TiO_2 không được sử dụng nhiều trong lĩnh vực dò khí như SnO_2 hay ZnO, nhưng nó cũng được nghiên cứu để sử dụng dò khí oxy để điều khiển tỉ lệ không khí và hỗn hợp nhiên liệu trong động cơ xe hơi và dò khí H_2 ở nhiệt độ phòng với độ nhạy lên đến 10^4, đồng thời nó còn có khả năng tự làm sạch dưới tác dụng của ánh sáng sau khi bị nhiễm bẩn. Một số loại sensor khí oxy như TiO_{2-x}, TiO_2 - Nb_2O_5, CeO_2 - TiO_2... Trong đó, sensor TiO_2:Pt được xem là hiệu quả bởi nhiệt độ hoạt động thấp 350 – 800°C và thời gian đáp ứng ngắn (< 0,1s). Hoạt động của sensor này là dựa trên cơ chế rào thế schottky ở

mặt tiếp xúc Pt/TiO_2 (nhiệt độ thấp) và sai hỏng lỗ trống oxy (ở nhiệt độ cao) để phát hiện oxy. Ngoài ra, TiO_2 còn được nghiên cứu để dò khí CO, ethanol, methanol.

Cơ chế nhạy khí:



Hình 3.9: Hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học

Ban đầu oxy không khí bị hấp phụ vật lý lên bề mặt vật liệu TiO_2. Khi nhiệt độ tăng, oxy sẽ hấp phụ hóa học, lấy điện tử trên bề mặt TiO_2 tạo O^- và đồng thời nồng độ điện tử trên bề mặt sẽ giảm xuống, làm điện trở mặt ngoài tăng lên. Giai đoạn tiếp theo, khí thử sẽ được bơm vào, tác dụng với O^-, một lần nữa làm thay đổi nồng độ điện tử trên bề mặt vật liệu.

Giai đoạn 1:

Oxy ngoài không khí hấp phụ vật lý trên bề mặt TiO_2 bằng lực liên kết Van der Waals. Tương tác này không làm dịch chuyển điện tích trên màng và oxy hấp phụ nên không làm thay đổi tính chất điện của màng.

Do trên bề mặt TiO_2 có các nút khuyết oxy, oxy không khí sau khi hấp thụ vật lý có xu hướng oxy hóa các ion Ti^{2+} thành Ti^{4+}. Việc lấy điện tử trên bề mặt màng làm thay đổi cấu trúc vùng năng lượng: điện tử vùng gần bề mặt bị lấy làm nó tích điện dương, trong khi vùng bên trong thì tích điện âm. Điều này tạo ra một điện trường

hướng từ dương sang âm, tác dụng ngăn cản điện tử di chuyển đến vùng gần bề mặt. Kết quả là năng lượng vùng gần bề mặt bị bẻ cong.

Giai đoạn 2:

Oxy hấp phụ tương tác với khí dò. Các oxy hấp phụ bắt các phân tử khí dò, thực hiện phản ứng oxy hóa - khử làm thay đổi giản đồ năng lượng. Dẫn đến thay đổi độ dẫn điện của màng.

+ Nếu khí dò là khí khử (như CO, ethanol...) tương tác với oxy hấp phụ trả lại điện tử cho màng làm tăng tính dẫn điện của màng.



$$\frac{1}{2}O_2 + e^- \rightarrow O^- \qquad (3.2)$$

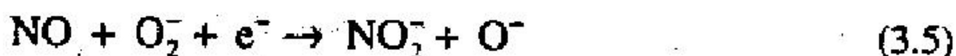


$$CO + O^- \rightarrow CO_2 + e^- \qquad (3.3)$$



$$C_2H_5OH + O^- \rightarrow CH_3CHO + H_2O + e^- \qquad (3.4)$$

+ Khí dò có tính oxy hóa (như CO_2, NO...) rút điện tử của oxy hấp phụ, oxy hấp phụ tiếp tục rút điện tử làm giảm độ dẫn điện của màng.



$$NO + O_2^- + e^- \rightarrow NO_2^- + O^- \qquad (3.5)$$

3.1.5.3.2. Cảm biến chất hữu cơ

Vật liệu có thể thay đổi tính chất vật lý hay tính chất hóa học của chúng theo môi trường chất hữu cơ xung quanh gọi là vật liệu cảm biến chất hữu cơ. Cảm biến này làm việc dựa vào dòng quang điện được sinh ra khi chiếu tia cực tím vào để xác định nồng độ của chất hữu cơ trong dung dịch theo cường độ dòng quang điện sinh ra. Qua đó có thể xác định được chất hữu cơ. [11]

Cảm biến chất hữu cơ gồm một bộ ba điện cực (của tế bào quang điện hóa bao gồm dung dịch NaH_2PO_4 (1M) với một cửa sổ thạch anh để tia UV rọi vào, gồm có thanh nano TiO_2 với một diện bề mặt 0,25 cm^2 là một điện cực, một hỗn hợp Ag/AgCl và một sợi dây plantium đóng vai trò như điện cực mẫu và điện cực đối, tương ứng), trong đó vật liệu TiO_2 cấu trúc một chiều (dạng thanh, dạng ống,...) sau khi được chế tạo sẽ là một điện cực trong bộ ba điện cực đó. Vì vậy, đế để chế tạo nên vật liệu TiO_2 phải là đế dẫn điện.

Quá trình cảm biến diễn ra thông qua quá trình quang xúc tác của vật liệu TiO_2, cấu trúc một chiều pha anatase hay rutile hoặc hỗn hợp của hai pha này với chất hữu cơ.

Khi chiếu tia cực tím vào dung dịch chất hữu cơ sẽ xảy ra quá trình quang xúc tác để oxy hóa chất hữu cơ có trong dung dịch và oxy hóa cả nước. Quá trình này cho một dòng quang điện kí hiệu là i_{ss}. Còn đối với dung dịch không chứa chất hữu cơ thì dòng quang điện chỉ xuất phát từ sự oxy hóa nước. Khi đó dòng này được kí hiệu là i_{blank}.

Lấy hiệu hai dòng này ta sẽ có giá trị dòng thực của sự oxy hóa chất hữu cơ, kí hiệu là $i_{net} = i_{ss} - i_{blank}$. Chính giá trị này xác định nồng độ của chất hữu cơ trong dung dịch [11]

3.1.5.4. Ứng dụng trong pin nhiên liệu: Tách nước để tạo H_2 [9]

Hydro (H_2) được tạo ra từ H_2O nhờ ánh sáng mặt trời sẽ tạo ra một nguồn năng lượng sạch và có thể tái tạo được. Đây là là một bước ngoặt quan trọng giải quyết vấn đề ô nhiễm môi trường do việc sử dụng các nguồn năng lượng hóa thạch. Nhờ hai đặc tính là nhẹ và tỉ trọng năng lượng cao, Hydro đã được dùng làm nhiên liệu cho tên lửa từ những buổi ban đầu của công nghệ du hành không gian. Hydro được nhìn nhận là nhiên liệu sạch và hiệu quả nhất để cung cấp năng lượng cho mọi thứ, từ xe cộ, lò luyện kim cho tới máy điều hoà không khí... Kỹ thuật này dựa trên việc sử dụng một vật liệu nhạy với ánh sáng mặt trời để tách nước thành oxy và khí H_2. Vật liệu bán dẫn được sử dụng như điện cực để hấp thụ các bức xạ của ánh sáng mặt trời để làm nguồn sạc, nguồn sạc này phải cung cấp đủ năng lượng để tạo H_2.

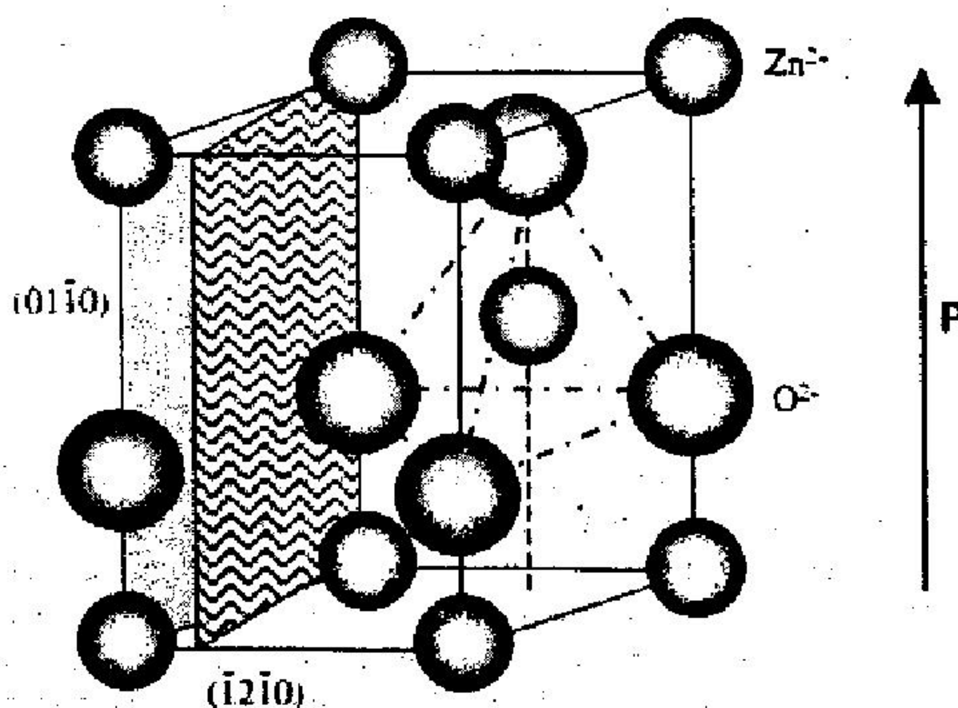
Vật liệu TiO_2 cấu trúc nano được sử dụng để làm photoanode cho hệ thống tách nước do nó có cấu trúc vùng điện tử thích hợp với thế oxy hóa – khử của H_2O. Để tăng hiệu suất thủy phân, vật liệu TiO_2 phải có năng lượng vùng cấm hẹp để hoạt động được trong vùng ánh sáng khả kiến và có diện tích bề mặt tiếp xúc lớn với lớp electrolyte để tăng khả năng phân ly cặp điện tử - lỗ trống. Để TiO_2 cấu trúc một chiều có thể thay đổi đường kính để các phổ phát xạ chồng lên nhau, bằng cách này vùng hấp thụ được mở rộng. Tuy nhiên, cách hiệu quả và phổ biến nhất chính là pha tạp cho TiO_2. Theo

nghiên cứu của Xu, TiO_2 nanotube pha tạp cacbon dạng vô định hình tạo thành bán dẫn loại n (CM) - TiO_2 nanotube. Độ rộng vùng cấm TiO_2 loại n giảm xuống còn 2,84 eV và và xuất hiện một mức năng lượng trong vùng cấm ở 1,30 eV trên vùng hóa trị. Nhờ đó, khả năng hoạt động quang học của TiO_2 đã được mở rộng sang vùng khả kiến và hồng ngoại.

3.2. OXÍT KẼM (ZnO)

3.2.1. Cấu trúc tinh thể của ZnO

Tinh thể ZnO thường kết tinh thành nhiều dạng, cụ thể là: hexagonal wurtzite, zinc blende, rock salt. Trong đó cấu trúc hexagonal wurtzite là cấu trúc bền, ổn định nhiệt nên là cấu trúc phổ biến nhất [20]. Với cấu trúc này, mỗi nguyên tử oxy liên kết với bốn nguyên tử kẽm và ngược lại.



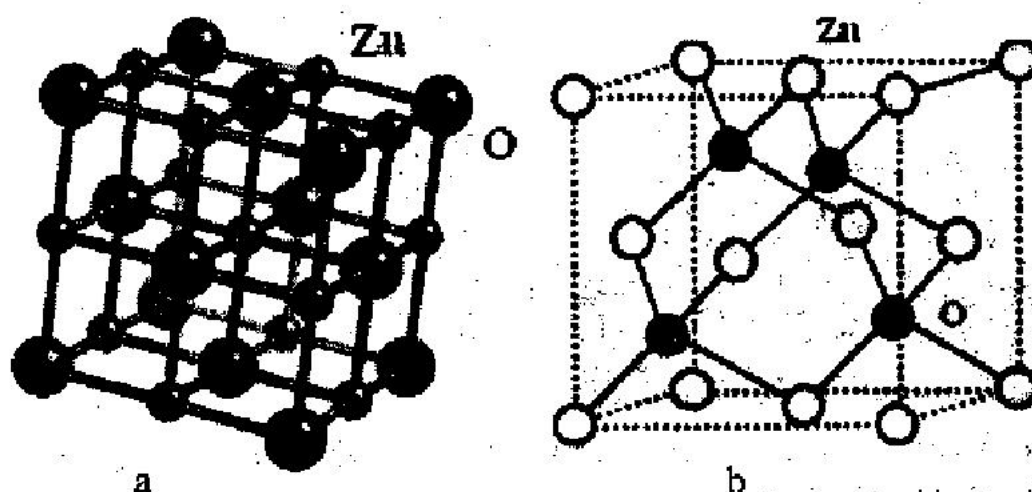
Hình 3.10: Cấu trúc wurtzite của ZnO

Trong cấu trúc wurtzite, mỗi ô đơn vị của ZnO chứa hai nguyên tử oxy và hai nguyên tử kẽm, với vị trí của các nguyên tử là: Zn (0,0,0), Zn (2/3,1/3,1/2), O (0,0,u), O (2/3,1/3,1/2+u), với u = $\frac{1}{3}(\frac{a}{c})^2 + \frac{1}{4} = 0,379$.

Bảng 3.4: Một vài thông số của ZnO cấu trúc wurtzite

Cấu trúc tinh thể ZnO	**Wurtzite**
Khối lượng mol phân tử	81,38 g/mol
Hằng số mạng	a = 3,246 Å, c = 5,207 Å
Mật độ	5,67 g/cm^3 hay 4,21 x 10^{19} phân tử ZnO /mm^3
Nhiệt độ nóng chảy	T_m = 2250 K (dưới điều kiện áp suất)
E_g ở nhiệt độ phòng	3,37 eV
Năng lượng bờ exciton	E_b = 60 meV

Hai cấu trúc còn lại của ZnO là Rock salt và Zinc blende được minh họa trên hình 3.11, trong đó cấu trúc Rocksalt chỉ tồn tại dưới điều kiện áp suất cao và cấu trúc Zn blende chỉ kết tinh được trên đế lập phương.



Hình 3.11: Cấu trúc Rock salt (a) và Zinc Blende (b) của ZnO

3.2.2. Các dạng hình thái học của ZnO cấu trúc nano

ZnO ở cấu trúc nano có thể tồn tại ở một số dạng hình học như hạt nano, sợi nano, thanh nano, ống nano hay dạng màng mỏng... như minh họa trên hình 3.12 [20]. Tùy vào ứng dụng mà người ta sẽ tìm điều kiện để tổng hợp ZnO cấu trúc nano dưới những dạng hình học khác nhau.

Ví dụ:

Transitor màng mỏng ZnO được dùng rộng rãi trong ứng dụng sản xuất màn ảnh do màng mỏng ZnO có độ linh động điện tử cao. Tuy nhiên, để ứng dụng cho các hệ cảm biến khí, sợi nano ZnO được lựa chọn vì khi tồn tại ở dạng sợi sẽ giúp tăng diện tích tiếp xúc giữa vật liệu ZnO với khí, làm tăng đáng kể độ nhạy so với cảm biến dùng màng mỏng ZnO.



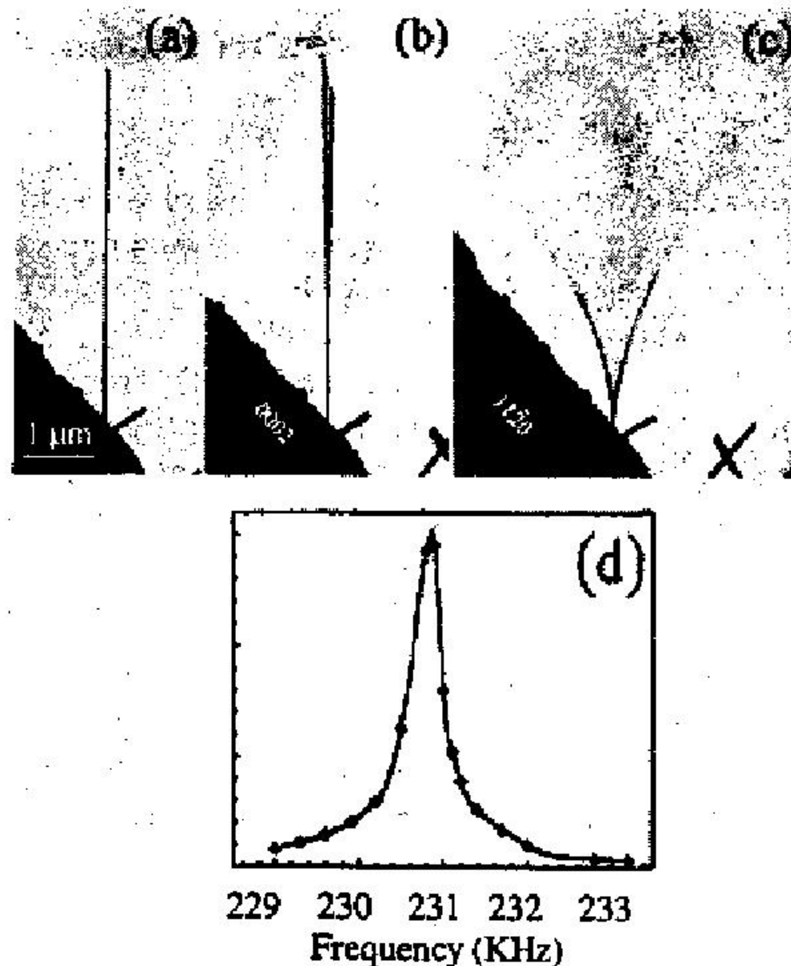
Hình 3.12: Một số dạng hình học của ZnO cấu trúc nano: (a) Dạng hạt, (b) Dạng dây, (c) Dạng ống, (d) Dạng màng mỏng

3.2.3. Tính chất của ZnO cấu trúc nano

3.2.3.1. Tính chất cơ học

Tính chất cơ học của các vật liệu cấu trúc nano không thể đo lường trực tiếp bằng các phương pháp thông thường như vật liệu khối. Theo Bai và các cộng sự, việc đo đạc đặc trưng cơ học của vật liệu ZnO cấu trúc nano và điển hình là nanobelts thường dùng phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Trong phương pháp này, các hộp đựng mẫu được chế tạo từ việc ứng dụng một điện trường dao động giữa ZnO nanobelt với một điện cực cố định. Chính điện trường này đã lái các dao động của ZnO nanobelt và dao động cộng hưởng đạt được bằng sự xuyên hầm tần số lái, như hình... Theo lý thuyết đàn hồi thống kê, các modul uốn đã được tính toán.

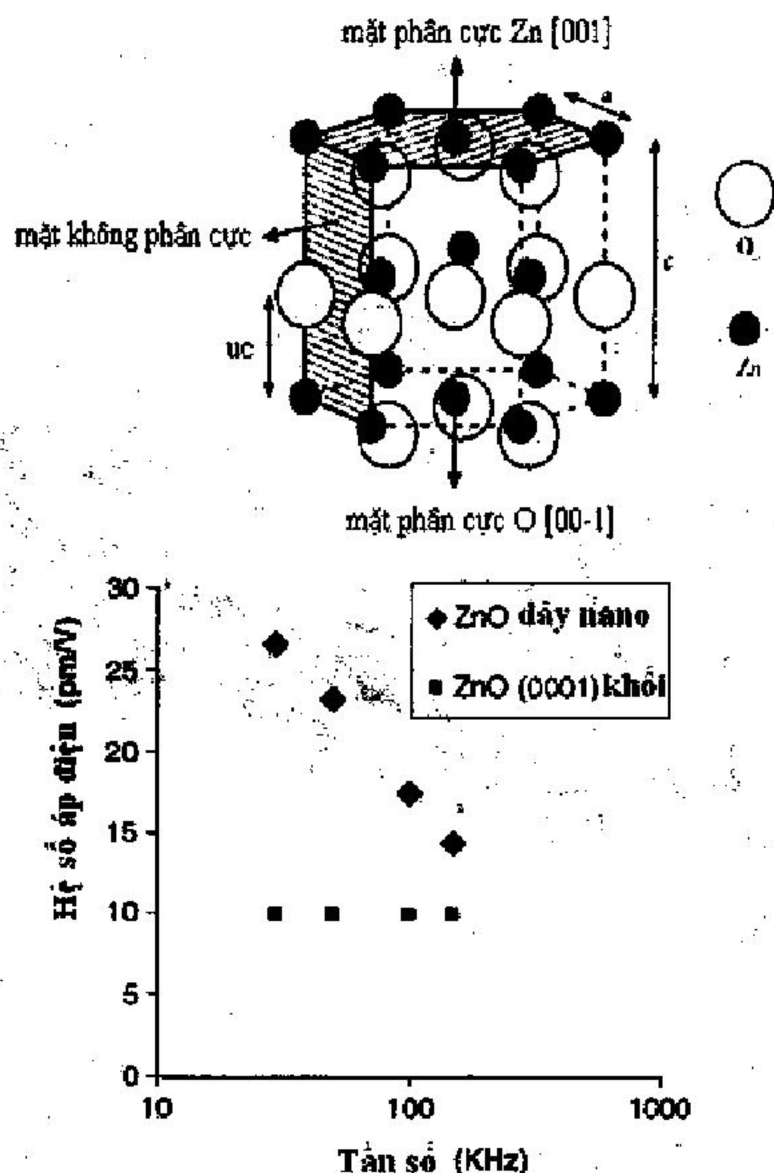
ZnO nanobelt chứng tỏ là một vật liệu đầy hứa hẹn trong cộng hưởng nano và trong nanocantilever. Với công nghệ vi cấu trúc hiện nay, người ta còn chế tạo được các sợi nano ZnO với kích thước rất nhỏ, điều này giúp tăng độ nhạy của các cantilever so với bộ cantilever thông thường.



Hình 3.13: Ảnh TEM của ZnO nanobelt ở (a) trạng thái dừng (b) dao động cộng hưởng bậc nhất theo x (bề dày) với ν_x= 622 KHz; (c) dao động cộng hưởng bậc nhất theo y (bề rộng) với ν_y= 691 KHz; (d) đỉnh cộng hưởng của ZnO nanobelt. [21]

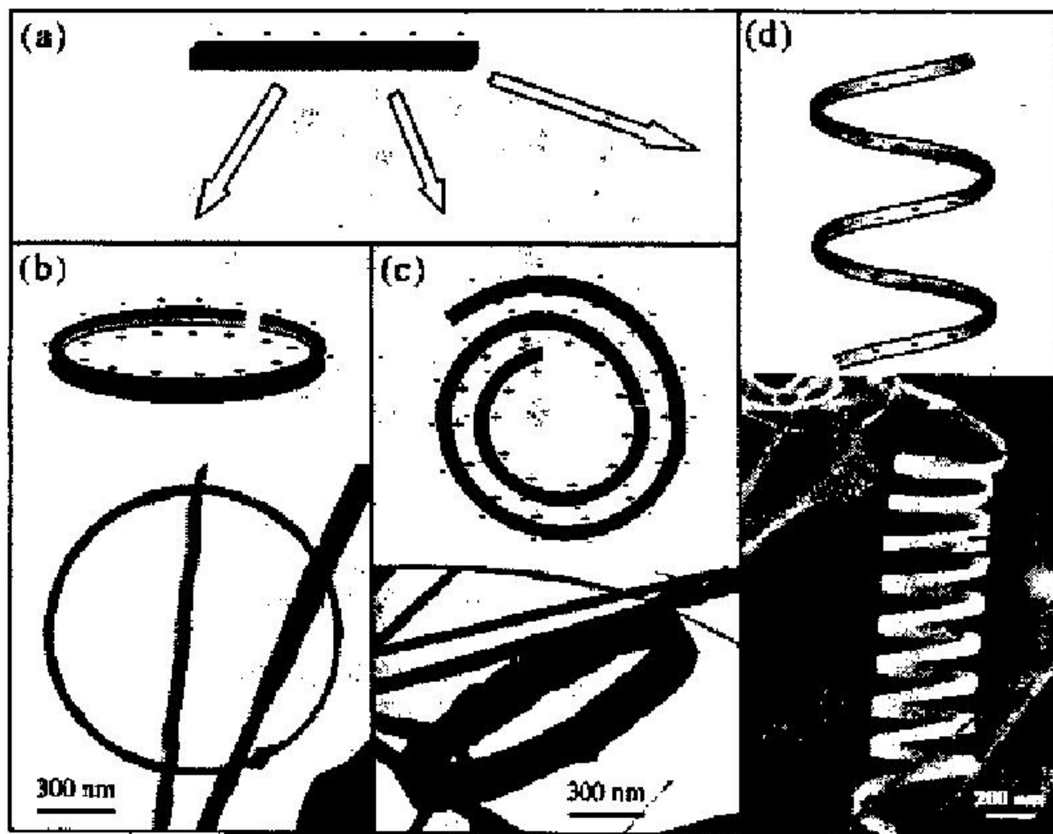
3.2.3.2. Tính áp điện

Đây là một trong những tính chất quan trọng của ZnO, sử dụng cho các điện trở biến đổi ứng dụng trong hệ thống đo lực. Tính chất áp điện này được thể hiện trên cấu trúc ZnO. Với cấu trúc không đối xứng tâm của ZnO thì tâm của điện tích dương và điện tích âm có thể đổi chỗ cho nhau do sự xáo trộn mạng tinh thể. Kết quả của sự đổi chỗ cho nhau này là tạo ra những moment lưỡng cực địa phương khắp tinh thể. ZnO có tensor áp điện cao nhất trong những loại bán dẫn có liên kết tetra hedrally (hình 3.14) [22].



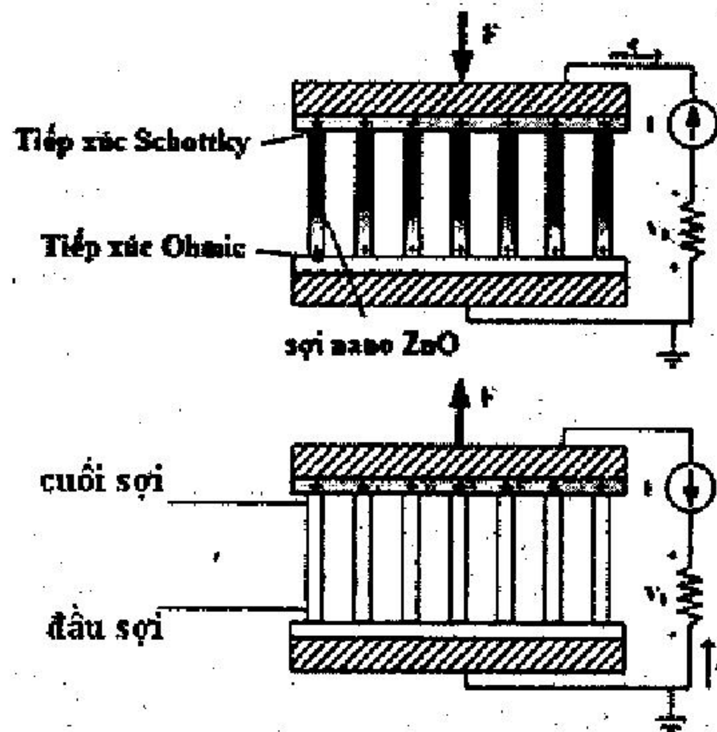
Hình 3.14: (a) Cấu trúc mặt phân cực của tinh thể ZnO; (b) Đồ thị biểu diễn hệ số áp điện của dây nano ZnO so với ZnO khối [18]

Chính vì tính chất phân cực này mà những dạng cấu trúc một chiều theo hướng [001] của ZnO bị phân cực thành một bên bề mặt tích điện dương, bên còn lại tích điện âm (hình 3.15). Đây là dạng cấu trúc đặc biệt và thú vị, hứa hẹn cho nhiều ứng dụng trong lĩnh vực cảm biến lực, cộng hưởng sóng âm...[20]



Hình 3.15: Sự phân cực bề mặt cấu trúc một chiều của ZnO [23]

Một trong những ứng dụng về tính áp điện của sợi nano ZnO là tạo ra máy phát nano, máy phát nano dùng để tạo năng lượng bằng cách chuyển năng lượng bên ngoài (năng lượng cơ hay năng lượng sóng âm) thành năng lượng điện dựa trên hiệu ứng áp điện của vật liệu. Cơ chế hoạt động của máy phát nano được minh họa ở hình 3.16 bên dưới.



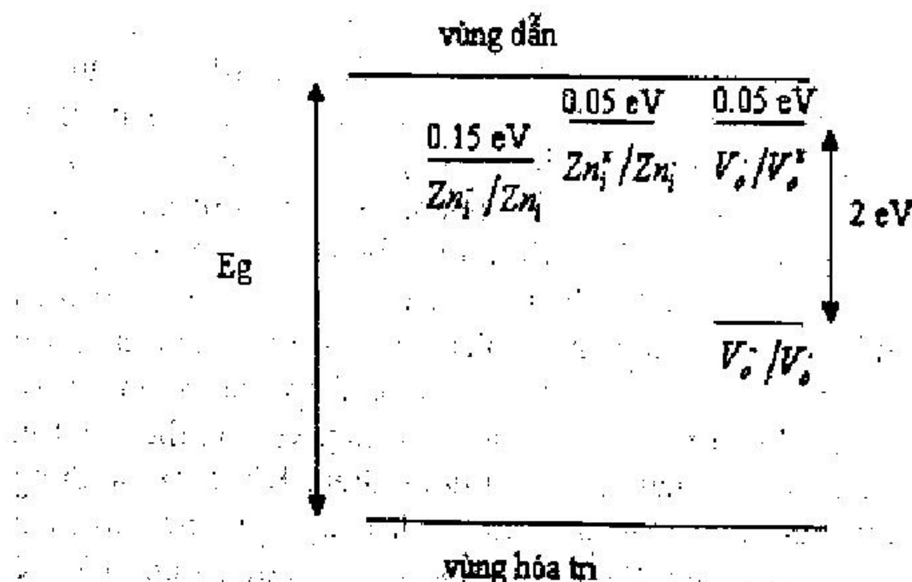
Hình 3.16: Cơ chế hoạt động của máy phát nano khi lực tác dụng dọc theo trục của sợi nano

Theo sơ đồ ở hình trên, cấu tạo cơ bản của máy phát nano gồm hai điện cực là hai lớp kim loại tạo tiếp xúc Schottky và Ohmic với sợi nano ZnO đóng vai trò như cực phát và cực thu của máy phát. Kim loại Pt thường được sử dụng để tạo tiếp xúc Schottky với phần đầu của sợi nano vì Pt có công thoát khoảng 6,1 eV, lớn hơn ái lực điện tử của ZnO (khoảng 4,5 eV). Khi có lực bên ngoài tác dụng vào sợi nano ZnO theo hướng cùng chiều với trục của sợi nano, do hiệu ứng áp điện, điện tử sẽ di chuyển từ phần mũi xuống phía cuối sợi nano tạo thế điện dương ở phần đầu sợi nano. Tiếp xúc Schottky sẽ ngăn cản không cho điện tử di chuyển qua mặt tiếp xúc, vì thế vẫn tồn tại điện thế ở phần đầu sợi nano, duy trì dòng điện. Khi thôi tác dụng lực, hiệu ứng áp điện biến mất, điện tử sẽ di chuyển ngược lại phía đầu sợi nano và tạo nên điện thế trung hòa ở đây. Với cơ chế này sẽ luân phiên tạo ra dòng điện. Đây là cơ chế phát điện xoay chiều của máy phát nano. Ngược lại, khi tác dụng lực theo hướng vuông góc với trục của sợi nano thì ta có máy phát nano phát ra dòng điện một chiều [24].

Trong thực tế, người ta đã ứng dụng máy phát nano này để làm thiết bị thu dòng điện từ sự di chuyển của con người. Máy phát nano được chế tạo trên nền nhựa dẻo, và được bảo vệ khỏi sự trầy xước bằng lớp vật liệu bảo vệ. Máy phát có hình dáng phù hợp với phần trên của giày dép (hình 3.24) để dưới tác động cơ học là sự di chuyển của con người, hiệu ứng áp điện xảy ra, và thông qua máy phát nano, ta sẽ có được nguồn điện dự trữ để sử dụng cho điện thoại, máy ảnh, laptop… mà không cần phải sạc pin.

3.2.3.3. Tính chất điện

Như chúng ta đã biết, ZnO tinh khiết là chất cách điện, nhưng trên thực tế trong mạng tinh thể của nó vẫn tồn tại một số sai hỏng. Vì thế, có thể coi ZnO là bán dẫn loại n có độ rộng vùng cấm 3.37 eV ở nhiệt độ phòng. Dưới đáy vùng dẫn tồn tại hai mức donor cách đáy vùng dẫn lần lượt là 0,05 eV và 0,15 eV. Ở nhiệt độ thường, các electron tự do không đủ năng lượng để di chuyển lên vùng dẫn, ZnO dẫn điện kém ở nhiệt độ phòng. Tăng nhiệt độ lên đến khoảng 200°C – 400°C, các electron nhận được năng lượng nhiệt đủ lớn để chúng có thể di chuyển lên vùng dẫn làm ZnO trở thành chất dẫn điện [22].

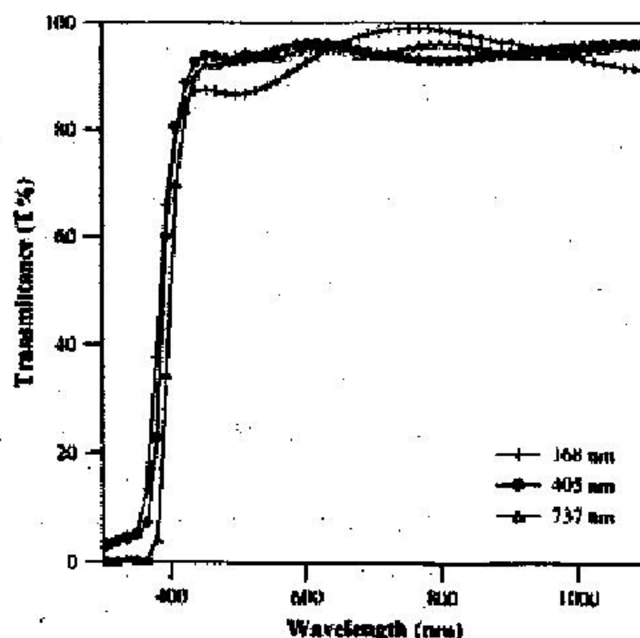


Hình 3.17: Giản đồ năng lượng các mức sai hỏng donor tự nhiên trong tinh thể ZnO

Đối với ZnO cấu trúc một chiều, thông thường chúng có các điện tử bị giam giữ và vì thế chúng chiếm những mức năng lượng khác với những mức năng lượng liên tục trong vật liệu khối. Do đó, có thể nói độ dẫn điện của ZnO cấu trúc một chiều bị lượng tử hóa. Năng lượng của các điện tử di chuyển trong cấu trúc một chiều này nhận các giá trị gián đoạn, là bội số của hằng số Von Klitzing $G = \frac{2e^2}{\hbar}$, *trong đó*: e là điện tích của electron, còn $\hbar$ là hằng số Plank [23]. Độ dẫn điện của ZnO cấu trúc một chiều nói chung và của sợi nano nói riêng được tăng cường nhờ vào tổng năng lượng của các điện tử di chuyển này. Bên cạnh đó, sợi nano có độ dẫn điện cao nhờ vào "*hiệu ứng bờ*" thường xuất hiện ở bề mặt sợi nano. Ngoài ra, cũng trong cấu trúc này vẫn còn có sự tồn tại của những nguyên tử không được liên kết đầy đủ với các nguyên tử lân cận, nên có thể xem như đây là những sai hỏng trong cấu trúc sợi nano. Chính những sai hỏng này góp phần vào quá trình dẫn điện của cấu trúc vật liệu. Hơn nữa, khi so sánh vật liệu ZnO ở dạng màng mỏng và dạng sợi, người ta thấy rằng ZnO ở dạng màng mỏng có độ linh động của electron vào khoảng 7 cm^2/Vs, còn với sợi nano ZnO cấu trúc đơn tinh thể thì giá trị này cao hơn rất nhiều. Độ linh động của electron trong sợi nano vào khoảng 80 cm^2/Vs [20]. Kết quả này cho thấy ZnO cấu trúc sợi nano có nhiều tiềm năng ứng dụng trong những thiết điện tử bị đòi hỏi tốc độ hoạt động nhanh.

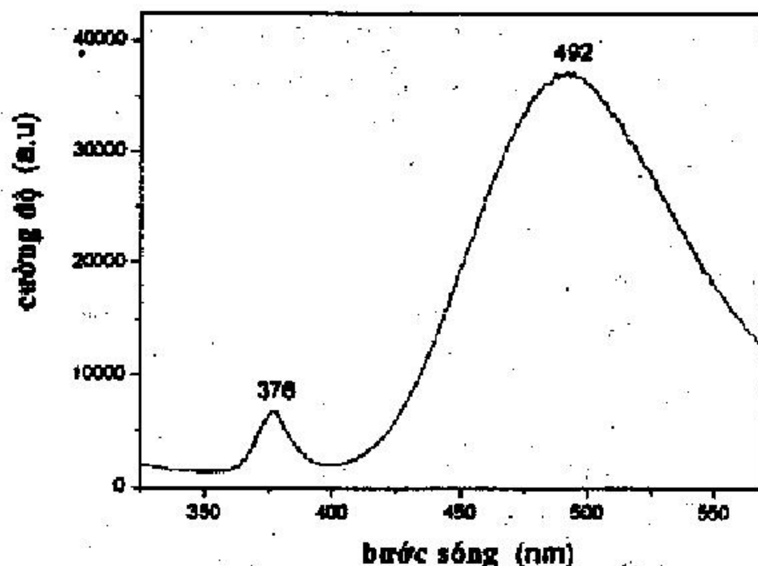
3.2.3.4. Tính chất quang

Màng mỏng ZnO có độ truyền qua cao, khoảng 80 – 90% trong vùng ánh sáng khả kiến, bờ hấp thụ tại bước sóng 380 nm [22]. Nhờ độ truyền qua cao mà ZnO được sử dụng nhiều trong màng dẫn điện trong suốt.



Hình 3.18: Phổ truyền qua của màng mỏng ZnO theo các bề dày khác nhau [26]

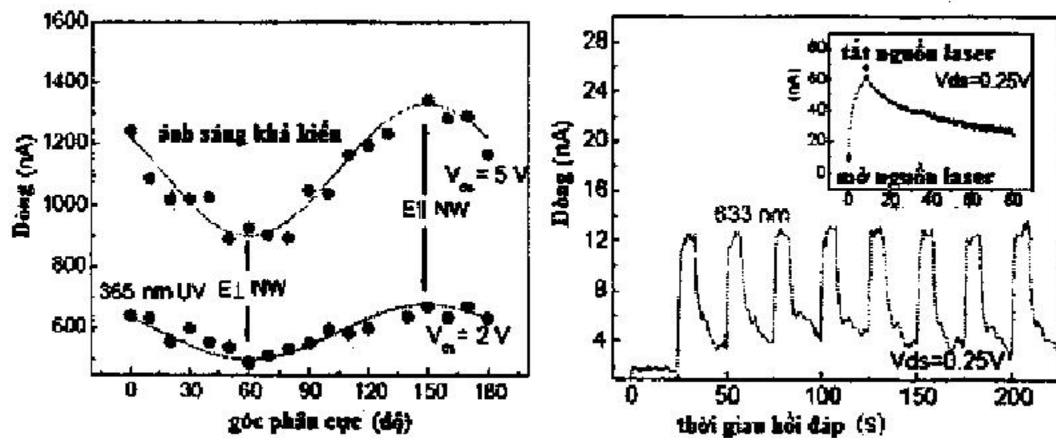
Bên cạnh khả năng truyền qua, khi nghiên cứu tính chất quang của vật liệu ZnO cấu trúc nano, nhóm nghiên cứu của Dong-Eon Kim, Sangyong Chung... [27] tiến hành chụp phổ quang phát quang của thanh nano ZnO và quan sát được có xảy ra hiện tượng phát xạ exciton. Đỉnh phát quang xuất hiện ở vị trí 380 nm chứng tỏ có xảy ra dịch chuyển vùng - vùng, đồng thời quan sát được đỉnh phát xạ mạnh ở vùng bước sóng 490 nm ứng với phát xạ xanh lá cây được giải thích có thể do ảnh hưởng của các nút khuyết oxy tồn tại như những sai hỏng trong tinh thể ZnO. Điều đáng chú ý là cường độ phát xạ xanh tăng khi đường kính sợi nano ZnO giảm [20] do với cấu trúc sợi, thì tỉ lệ S/V sẽ tăng đáng kể khi đường kính sợi ZnO giảm dẫn tới tăng độ sai hỏng cũng như tăng sự tái kết hợp bề mặt làm cho cường độ phát xạ xanh tăng. Những năm gần đây, vùng phát xạ đỏ của sợi nano ZnO cũng được nghiên cứu vì được cho rằng có liên quan đến những nút khuyết oxy bị ion hóa hai lần [20]. Ngoài ra, hiệu ứng giam cầm lượng tử xuất hiện khi vật liệu ở kích thước nano cũng làm ảnh hưởng tới tính chất quang của sợi nano ZnO [20]. Các nhà nghiên cứu cho thấy rằng, chính hiệu ứng giam cầm lượng tử là nguyên nhân gây ra sự xuất hiện bờ của ánh sáng xanh dương ở gần đỉnh phát xạ UV của sợi nano ZnO.



Hình 3.19: Phổ quang phát quang của sợi nano ZnO [27]

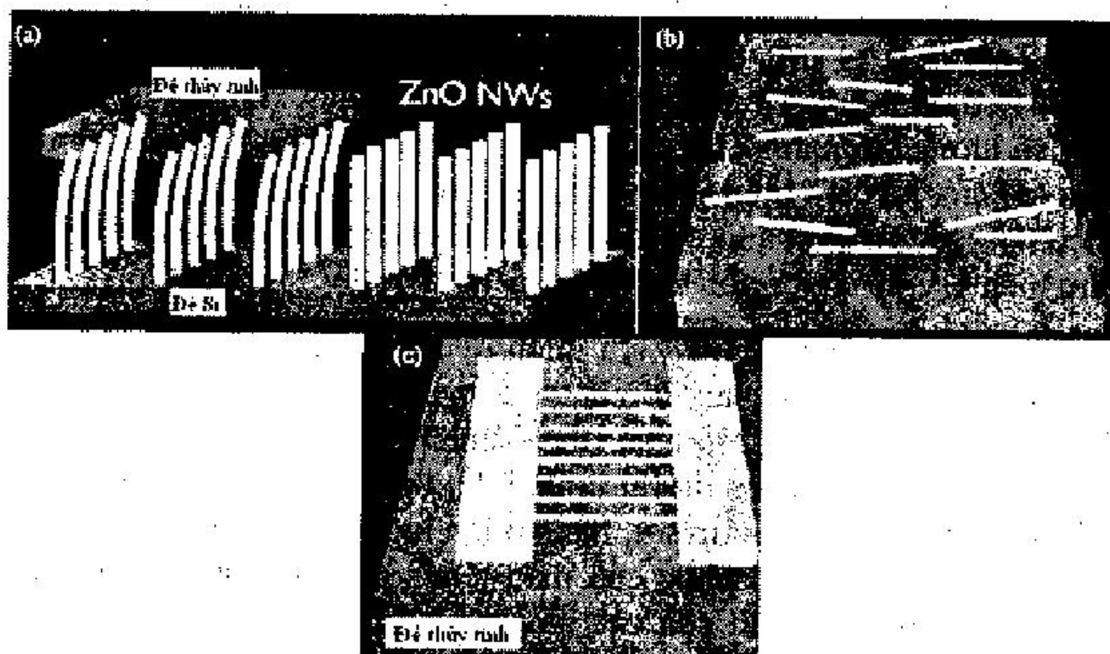
Bên cạnh tính phát xạ UV, một số nhóm tác giả khác còn tiến hành nghiên cứu đến khả năng thu nhận ánh sáng của sợi nano ZnO. Tác giả Kind cho rằng các trạng thái sai hỏng của sợi nano ZnO có liên quan đến khả năng thu nhận ánh sáng khả kiến [20]. Khi ánh sáng khả kiến chiếu vào hệ sợi nano ZnO, dòng ánh sáng thu được sẽ đạt giá trị cực đại khi ánh sáng tới phân cực dọc theo trục dài của sợi nano (như minh họa trong hình 3.20a). Đây cũng là tính chất chung của vật liệu một chiều. Từ việc đo độ dẫn quang của sợi nano ZnO, người ta cho rằng sự có mặt của O_2 là nhân tố quan trọng cho quá trình đáp ứng quang [20]. Oxy hấp phụ lên bề mặt của sợi nano ZnO sẽ thúc đẩy tốc độ hồi đáp dòng quang. Hình 3.20b cho thấy thời gian hồi đáp quang của sợi nano ZnO là khoảng 8 giây trong không khí, nhanh hơn rất nhiều lần so với trong chân không là 1 giờ. Điều này chứng tỏ rằng sự hấp phụ cũng như giải hấp O_2 có ảnh hưởng đến tốc độ đáp ứng quang của sợi nano ZnO. Dưới tác dụng của quá trình chiếu sáng, trong suốt quá trình tái kết hợp của điện tử và lỗ trống trên bề mặt sợi nano ZnO, những lỗ trống trên bề mặt các sợi nano này sẽ hấp phụ hóa học O_2, do đó nồng độ điện tử tăng làm tăng độ dẫn điện của sợi nano. Khi ngưng chiếu sáng, những phân tử O_2 sẽ giải hấp ra khỏi bề mặt sợi nano và làm giảm độ dẫn điện [28]. Sự kết hợp của tính chất quang - điện như thế này của sợi nano ZnO sẽ là tiềm năng

cho rất nhiều ứng dụng trong các thiết bị quang điện như màng dẫn điện trong suốt, tấm dẫn sóng quang học hay cảm biến...



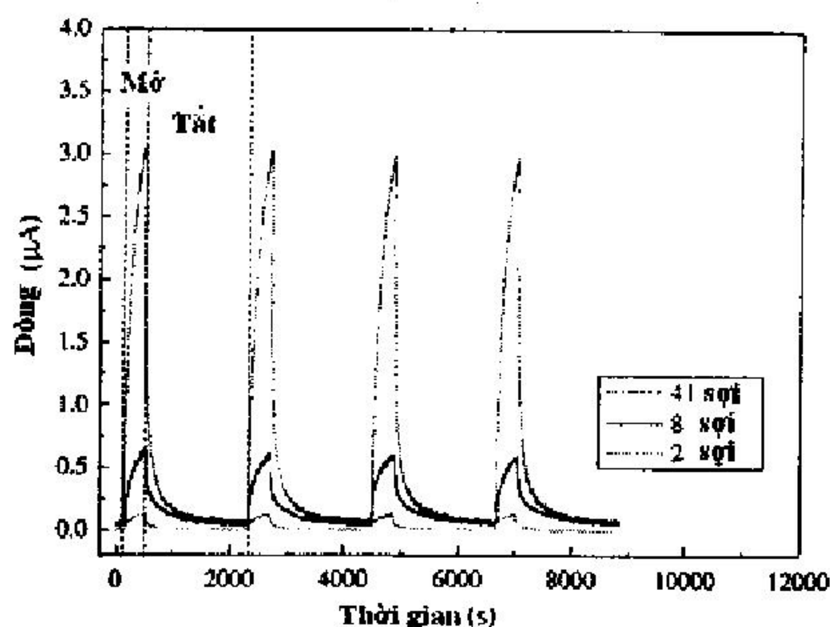
Hình 3.20: (a) Liên quan giữa trạng thái phân cực của ánh sáng với trục của sợi nano; (b) thời gian hồi đáp của sợi nano ZnO với laser 633 nm trong không khí so với trong chân không

Ngoài ra, sợi nano ZnO còn có khả năng nhạy tốt với tia UV. Dựa vào tính chất này người ta chế tạo cảm biến UV sử dụng ZnO cấu trúc thanh/sợi nano. Một nhóm các nhà khoa học Weiwei Wu, Suo Bai,...[29] đã tổng hợp thành công sợi nano ZnO trên đế Si bằng phương pháp CVD, sau đó đưa các sợi nano ZnO vào hệ đo độ nhạy UV. Từ cấu trúc sợi nano thu được này, nhóm tác giả tiến hành tạo hệ cảm biến UV theo qui trình sau: đầu tiên dùng một đế thủy tinh sạch chà xát nhẹ lên mảng sợi nano ZnO theo một chiều duy nhất (hình 3.21). Các sợi nano ZnO sẽ bị gãy và nằm trên đế thủy tinh theo một hướng tương tự như nhau (hình 3.21). Sau đó đế thủy tinh có các sợi nano này sẽ được phủ một lớp cản quang bằng phương pháp phủ quay (tốc độ 3000 vòng/phút trong 40 giây). Đế sau khi phủ lớp cản quang sẽ được nung nhẹ ở 90°C trong 40 phút. Tiếp theo các sợi nano ZnO sẽ được sắp xếp cho thẳng hàng bằng thiết bị quang khắc DPD-200. Bước kế nữa sẽ dùng phương pháp bốc bay để tạo điện cực nhôm (Al) ở hai đầu sợi nano ZnO. Cuối cùng, mẫu này được rửa qua bằng axêton để thu được hệ cảm biến UV (hình 3.21). Hệ đo cảm biến UV sẽ được chế tạo và đo đạc với số lượng sợi nano ZnO khác nhau: 41 sợi, 8 sợi, 2 sợi.



Hình 3.21: Quy trình tạo hệ đo độ nhạy UV từ sợi nano ZnO [30]

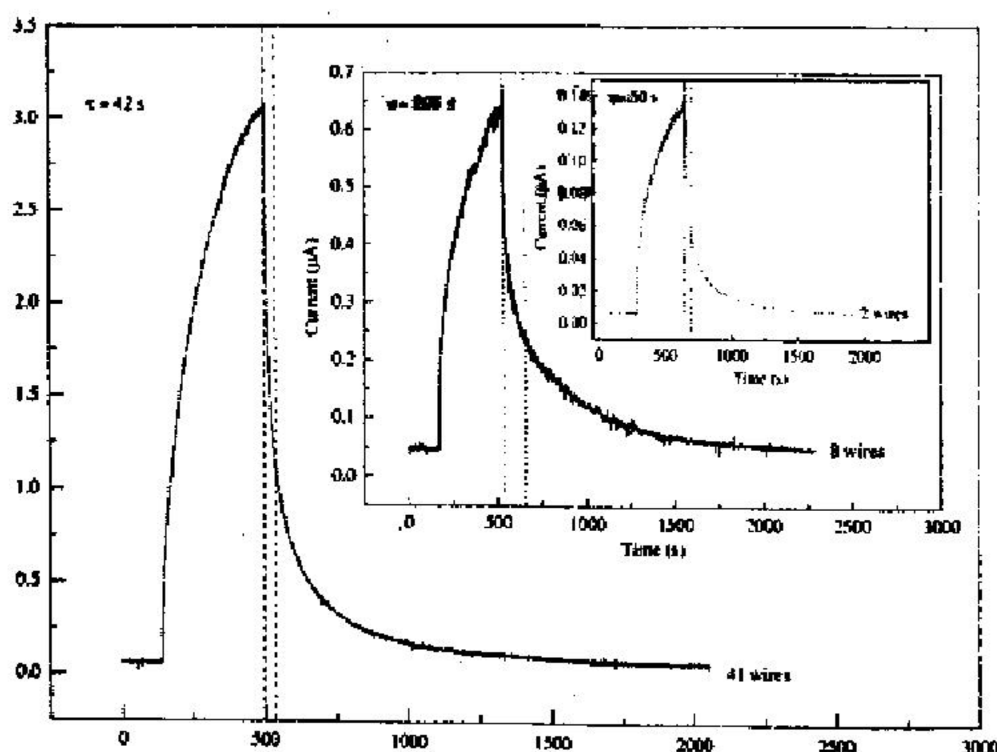
Đáp ứng UV được đo thông qua tín hiệu dòng điện thu được theo thời gian khi chiếu tia UV vào mẫu, đồ thị đáp ứng UV được thể hiện trên đồ thị hình 3.22 dưới đây:



Hình 3.22: Đồ thị đáp ứng UV với số lượng sợi nano ZnO khác nhau [30]

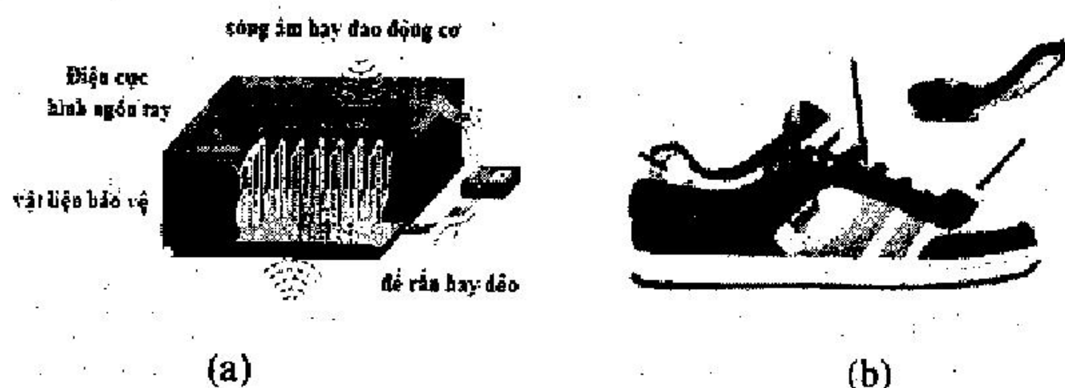
Theo đồ thị trên hình 3.22, đáp ứng UV của mẫu hai sợi nano ZnO là 0,14 μA, của mẫu tám sợi nano ZnO là 0,6 μA và của mẫu 41 sợi là 3 μA. Ta nhận thấy đáp ứng UV tăng khoảng 29 lần khi tăng số lượng sợi nano ZnO từ 2 lên 41. Điều này phù hợp với kết quả điện trở của hệ cảm biến giảm khi giảm số lượng sợi nano ZnO [27]. Việc tăng lượng sợi nano có tác dụng làm tăng khả năng đáp ứng của cảm biến UV sẽ có lợi nhiều cho các cảm biến UV thương mại.

Một thông số nữa liên quan đến cảm biến UV là thời gian hồi phục (τ) – là thời gian để giá trị dòng đáp ứng với tia UV đạt lại được 37% giá trị dòng lớn nhất (theo định nghĩa trong thí nghiệm của nhóm tác giả này). Theo đồ thị hình 3.23, thời gian hồi phục của cảm biến 41 sợi nano ZnO, tám sợi, hai sợi lần lượt là 42 giây, 205 giây và 50 giây. Thời gian hồi phục của mẫu tám sợi nano ZnO là lớn nhất, chủ yếu do đường kính của các sợi khác nhau. Đường kính các sợi nano ZnO không đồng đều hoàn toàn, và nếu sợi có đường kính nhỏ hơn thì có thời gian hồi phục ngắn hơn. Do đó, nếu cảm biến có nhiều sợi nano có đường kính lớn sẽ có thời gian hồi phục dài hơn [29].



Hình 3.23: Đồ thị biểu diễn thời gian hồi phục của cảm biến với số lượng sợi nano ZnO khác nhau

Như vậy, việc nghiên cứu tạo ra mẫu cảm biến UV của nhóm tác giả Weiwei Wu, Suo Bai, Nuanyang Cui... sẽ giúp cho việc tạo ra cảm biến UV trong sản xuất thương mại với giá thành thấp.



Hình 3.24: (a) Sơ đồ máy phát nano và (b) ứng dụng của máy phát nano trong thực tế

3.2.3.5. Tính nhạy hóa học

Tính nhạy hóa học của một loại vật liệu nào đó được dựa trên độ nhạy của vật liệu đó đối với một hay một vài loại khí. Độ nhạy có thể được xác định thông qua việc đo sự thay đổi giá trị điện trở của vật liệu trước và sau khi vật liệu đó tiếp xúc với khí cần đo. Độ nhạy S của một loại vật liệu được định nghĩa theo công thức:

$$S = \frac{R_a}{R_g}$$

Trong đó: R_a và R_g lần lượt là điện trở của vật liệu khi đặt vật liệu trong môi trường không khí và môi trường khí cần đo.

Một số loại vật liệu bán dẫn ZnO, SnO_2, In_2O_3... có khả năng nhạy hóa học với một số khí như H_2S, N_2, CO, H_2...[31]. Chính vì vậy mà các vật liệu này thường được ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực cảm biến phục vụ công nghiệp, đời sống, kể cả trong y học. Những vật liệu này có khả năng nhạy với các loại khí trên, khi chúng có cấu trúc nano dạng màng mỏng, dạng sợi, hay dạng tetrapods... Độ nhạy của các loại vật liệu này đối với các loại khí khác nhau thì khác nhau và phụ thuộc vào nhiều yếu tố như cấu trúc hình học, sự pha tạp,

nhiệt độ hoạt động của vật liệu lúc tiếp xúc với môi trường khí cần dò,...[20].

Vật liệu ZnO có tính nhạy hóa học cao đối với một số khí như CH_4, NH_3, CO, NO_x, O_2, khí rượu, H_2S... do những nút khuyết oxy trên bề mặt oxít kim loại ZnO có hoạt tính cao về mặt điện và hóa học. Những nút khuyết này đóng vai trò là những donor làm tăng đáng kể độ dẫn điện của oxít, đồng thời hoạt động như những trạng thái bẫy, có khả năng bắt giữ các phân tử khí trong môi trường. Tính nhạy hoá học này được ứng dụng cho những sensor khí làm từ màng oxít kim loại. Màng mỏng ZnO đã được dùng làm sensor cho các loại khí như CO, NH_3, H_2... ở nhiệt độ cao (khoảng 400°C). Riêng đối với cấu trúc ZnO một chiều như sợi nano hay dây nano thì khả năng nhạy hóa học còn cao hơn so với ZnO dạng màng mỏng, vì khi tồn tại ở dạng này thì tỉ lệ S/V tăng đáng kể giúp quá trình hấp phụ khí diễn ra tốt hơn [20].

Bảng 3.5: Một vài thông số về tính nhạy hóa học của vật liệu ZnO [32]

Vật liệu	Cấu trúc	Kích thước (nm)	Phương pháp tổng hợp	Khí dò	Nhiệt độ dò (°C)	Độ nhạy S (Ra/Rg)
ZnO	Màng mỏng	50-500	Sol-gel	H_2 CH_4 H_2S	150	500 18 2
ZnO	Sợi nano	37,5	CVD	NO_2 CO	350	1,8 1
ZnO	Màng mỏng	10	Sol-gel	Ethanol	250	2,1
ZnO	Sợi nano	25	PECVD	Ethanol	300	47

Theo bảng trên, ta thấy với sợi nano ZnO khi tiếp xúc với môi trường ethanol cho độ nhạy S có giá trị 47, cao gấp nhiều lần so với ZnO dạng màng mỏng (có S chỉ khoảng 2,1). Điều này phần nào góp phần cho khẳng định về tính ưu việt của cấu trúc một chiều trong ứng dụng cảm biến.

Tài liệu tham khảo:

[1] A. Merouani, H.A.-A., *SPECTROSCOPIC FT-IR STUDY OF TiO_2 FILMS PREPARED BY SOL-GEL METHOD.* International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology 2008. **6 (62)**: p. 151-154.

[2] Amin, S.S., *Synthesis and Characterization of One Dimension (1D) Nanostructures for Energy Conversion.* The degree of Doctor of Philosophy in Mechanical Engineering.The University of North Carolina at Charlotte. 2008.

[3] Banerjee, A.N., The design, fabrication, and photocatalytic utility of nanostructured semiconductors: focus on TiO -based nanostructures. Nanotechnology, Science and Aplications. 2011. **4**: p. 35–65.

[4] C. Y. Kuo, e.a., Ordered bulk heterojunction solar cells with vertically aligned TiO_2 nanorods embedded in a conjugated polymer. APPLIED PHYSICS LETTERS, 2008. **93**.

[5] K. Wongcharee, V.M., Improvement of TiO_2 properties for dye-sensitized solar cell by hydrothermal and sol-gel processes. Khon Kaen University, Thailand, 2008.

[6] Karami, A., Synthesis of TiO_2 Nano Powder by the Sol-Gel Method and Its Use as a Photocatalyst J. Iran. Chem. Soc. , 2010. **7**: p. S154-S160.

[7] M. M. Hasan, A.S.M.A.H., R. Saidur, and H. H. Masjuki, *Effects of Annealing Treatment on Optical Properties of Anatase TiO_2 Thin Films.* International Journal of Chemical and Biological Engineering, 2008. 1:**2**: p. 92-96.

[8] M. R. Ranade, A.N., H. Z. Zhang, J. F. Banfield, S. H. Elder, A. Zaban, P. H. Borse, S. K. Kulkarni, G. S. Doran, H. J. Whitfield, *Energetics of nanocrystalline TiO2.* PNAS, 2002. **99**,: p. 6476–6481.

[9] Mao, X.C.a.S.S., Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. Chem. Rev. , 2007. **107**.

[10] P. Ferreira, A.F., J. Filho, O. Alves, Unveiling the Structure and Composition of Titanium Oxide Nanotubes through Ion Exchange Chemical Reactions and Thermal Decomposition Processes. J. Braz. Chem. Soc., 2006. **Vol. 17, No. 2**: p. 393-402.

[11] Qinghui Mu, e.a., Template-free formation of vertically oriented TiO_2 nanorods with uniform distribution for organics-sensing application. Journal of Hazardous Materials, 2011. **188**: p. 363–368.

[12] Richards, B.S., *Novel Uses of Titanium Dioxide for Silicon Solar Cells.* Doctor of Philosophy, University of New South Wales, 2002.

[13] Sorapong Pavasupree, S.N., Yoshikazu Suzuki and Susumu Yoshikawa, One-dimensional Nanostructured TiO_2 for Photocatalytic Activity and Dye-sensitized Solar Cells Applications. 2007.

[14] W. Zhou, H.L., R. I. Boughton, G. Du, J. Lin, J. Wanga, D. Liu, One-dimensional single-crystalline Ti–O based nanostructures: properties,synthesis, modifications and applications. J. Mater. Chem., 2010. **20**: p. 5993–6008.

[15] Xiaoshan He, e.a., *Vertically Aligned TiO_2 Nanorod Arrays as a Steady Light Sensor.* Journal of The Electrochemical Society, 2010. **Vol.157, no. 11**: p. J381-J385.

[16] Yan Li Wang, e.a., The gas sensing properties of TiO_2 nanotubes synthesized by hydrothermal method. Chinese Chemical Letters 2011. **22**: p. 603–606.

[17] Youn-Ki Jun, H.-S.K., Jong-Heun Lee, Seong-Hyeon Hong *CO sensing performance in micro-arc oxidized TiO_2 films for air quality control.* Sensors and Actuators B 2006. **120**: p. 69–73.

[18] Yuxiang Yu, D.X., Single-crystalline TiO_2 nanorods: Highly active and easily recycled photocatalysts. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **73**: p. 166–171.

[19] Zheng, Z., *Synthesis and Modifications of Metal Oxide Nanostructures and Their Applications.* Queensland University Technology, School of Physical and Chemical Science, 2009.

[20]. Zhiyong Fan, Jia G.Lu. (2005) Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties. *University of California.*

[21] X. D. Bai et al., Appl. Phys. Lett. 82, 4806 (2003) with permission from American Institute of Physics.

[22]. La Phan Phương Hạ, (2011), Luận văn Thạc sĩ Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Tp. Hồ Chí Minh.

[23] Z. L. Wang et al., Adv. Funct. Mater. 14, 943 (2004) with permission from Wiley-VCH Verlag GMBH & Co.

[24] Sheng Xu, Yong Qin, Chen Xu, Yaguang Wei, Rusen Yang and Zhong Lin Wang. (2010), Self-powered nanowire devices, Natural Nanotechnology ,Vol 5, 366-373

[25]. S Criraci, A Buldum, Inder P Batra. (2001) Quantum effects in electrical and thermal transport through nanowires – *J.Phys Condens Matter 13, 537-568.*

[26] H. Kavak, E. Senadım Tuzemen, L.N. Ozbayraktar, R. Esen,Vacuum,Volume 83, Issue 3, 15 October 2008, Pages 540–543.

[27]. Congkang Xu, Misuk Kim, Sangyong Chung, Dong Eon Kim. (2004), the growth and optical properties of ZnO nanowires at the junctions of nanowalls – *Solid State Communications 132, 837-840*

[28]. O.Lupan, G.Chai, L.Chow, G.A.Emelchenko, H.Heinrich, V.V.Ursaki. (2010) Ultraviolet photoconductive sensor based on single ZnO nanowire, *Phys Status Solid A 207 No 7, 1735-1740*

[29]. Weiwei Wu, Suo Bai, Nuanyang Cui, Fei Ma, Zhiyang Wei, Yong Qin, Erqing Xie. (2010) Increasing UV Photon Response of ZnO Sensor with Nanowires Array - *Science of Advanced Materials Vol. 2, 402–406*

[30]. R. Maity, A.N. Banerjee, K.K. Chattopadhyay. (2004) Low-macroscopic field emission from fibrous ZnO thin film prepared

by catalyst-free solution route. - *Applied Surface Science 236, 231–235.*

[31]. Oleg Lupan, Guangyu Chai, Lee Chow. (2008), Novel hydrogen gas sensor based on single ZnO nanorod , *Microelectronic Engineering 85, 2220-2225.*

[32]. Mintang Liu. (2010), Synthesis of ZnO Nanowires and Applications as Gas Sensors, University of Saskatchewan Saskatoon

CHƯƠNG 4

THỰC NGHIỆM TỔNG HỢP CÁC HẠT NANO KIM LOẠI QUÝ

Trong chương này, chúng tôi xin giới thiệu một số thí nghiệm dùng tổng hợp các hạt nano kim loại như Pt, Rh, Pd.. bằng phương pháp polyol, đồng thời nêu lên các cơ chế hình thành và phát triển các hạt nano kim loại này.

4.1. TỔNG HỢP VÀ CÁC ĐẶC TRƯNG CỦA CÁC HẠT NANO PLATIN: PHƯƠNG PHÁP KIỂM SOÁT KÍCH THƯỚC VÀ HÌNH DẠNG CỦA CÁC HẠT NANO

4.1.1. Giới thiệu

Các hạt nano kim loại đã và đang được nghiên cứu rộng rãi vì chúng có tỉ số diện tích bề mặt so với thể tích là rất lớn, ngoài ra, chúng có hiệu ứng lượng tử cao so với các nguyên tử và các loại vật liệu khối. Vì những tính chất này, các hạt nano kim loại được sử dụng như là những chất xúc tác hiệu quả đối với một số lượng lớn các nguyên tử hoạt động tại lớp bề mặt, các góc và cạnh của chúng, cũng như những khả năng ứng dụng tiềm tàng trong các lĩnh vực khác như: chụp ảnh, sợi quang, điện tử, lưu trữ thông tin, cảm biến hóa học và sinh học, công nghệ truyền thông nano, chẩn đoán lâm sàng và điều trị ung thư.

Hiện nay, việc nghiên cứu về các hạt nano Pt chủ yếu tập trung vào việc khống chế kích thước của chúng trong khoảng 2 - 10 nm và có hình dạng sắc cạnh để đạt được hiệu quả cao trong các phản ứng xúc tác. Vì vậy, việc kiểm soát kích thước lẫn hình dạng của các hạt nano Pt là hai vấn đề cực kỳ quan trọng đã được thực hiện trực tiếp trong việc tạo ra các chất xúc tác đồng nhất và pha tạp. Ngoài ra, các hạt nano Pt cũng có tác dụng làm giảm các thành phần độc hại của các chất gây ô nhiễm – đặc biệt là phản ứng của CO trên bề mặt Pt, và xúc tác cho hầu hết các phản ứng tổng hợp như: hydro hóa các cấu trúc đa liên kết C-C và các phản ứng hấp thụ nước. Các nghiên cứu đã cho thấy rằng, các hạt nano kim loại với những hình dạng khác nhau như: lăng trụ, thanh, lõi, vỏ, hình dạng cái cốc, nhẫn, đĩa, lập phương đã được kiểm soát và sử dụng. Đặc biệt, các hạt nano Pt và nano lưỡng kim còn có tác dụng tăng cường độ bền trong các ống nano các-bon, các ôxít như Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, và nhiều loại vật liệu gốm khác nhau cũng có thể được sử dụng trong chất xúc tác và điện cực của pin nhiên liệu.

Trước những nhu cầu cấp thiết về vật liệu xúc tác, nhiều nghiên cứu gần đây tập trung vào việc khống chế kích thước và hình dạng của các hạt nano Pt ở mức 2 -10 nm, về hình dạng, cũng có nhiều nghiên cứu về các hạt nano có dạng lập phương và dạng hình khối bát

điện, để sử dụng làm chất xúc tác cho các phản ứng oxy hóa điện các hợp chất khí mê-tan và cồn; nó cũng được dùng trong các phản ứng xúc tác như: hấp thụ và khử hydro, hydro hóa ethylene, hydro hóa benzene, hydro hóa nitrophenol; và gần đây được sử dụng cho các ứng dụng xúc tác và xúc tác điện.

Vì vậy, thực nghiệm này trình bày quá trình chế các hạt nano Pt với kích thước và hình dạng được khống chế bởi việc cho thêm các ion bạc, với các tỷ lệ khác nhau của Ag/Pt để tạo ra các hạt nano Pt có thể phát triển thành các hình dạng khác nhau – từ dạng lập phương đến hình khối bát diện. Chúng tôi quan sát và nhận thấy rằng: với một lượng nhỏ các ion bạc cũng cho phép khống chế được việc hình thành các hạt nano Pt có dạng lập phương, và khi tăng lượng bạc lên lớn hơn sẽ tạo ra các hạt nano Pt có dạng khối bát diện. Vì vậy, những kết quả thu được này đã đóng góp vào việc cải tiến và hoàn thiện quy trình điều chế trong các nghiên cứu tiếp theo, để xác định các yếu tố tạo điều kiện thuận lợi cho việc tăng trưởng và định hình của các hạt nano Pt có dạng lập phương và dạng khối bát diện.

4.1.2. Quy trình thí nghiệm

4.1.2.1. Hóa chất điều chế

Các hóa chất được sử dụng trong thí nghiệm được cho như bảng 4.1

Bảng 4.1: Các hóa chất dùng trong thí nghiệm

Tên hóa chất	Thể tích	Nồng độ
PVP	3 ml	0,375M
$HAuCl_4$	1,5 ml	0,0625M
H_2PtCl_6	1,5 ml	0,0625M
EG	3 ml	
$AgNO_3$	0,5 ml	0,02M
Ethanol		
Axêton		
Hexane		
Nước cất và nước đã ion hóa		

4.1.2.2. Quy trình tổng hợp

Quy trình tổng hợp theo các bước sau:

- Lấy dung dịch $AgNO_3$ có nồng độ là 0,0002; 0,002; 0,02; 0,04 và 0,06 M. Sau đó, lấy 2,5 ml dung dịch EG được quay trộn ở mức 5000 vòng/phút trong 5 phút để hòa tan tạo một dung dịch đồng nhất.

- Cho 2,5 ml EG vào trong một bình và khuấy đều với tốc độ 5000 vòng/phút trong 5 phút ở nhiệt độ 160°C. Bình chứa dung dịch EG này được đun nóng trong dầu.

- Lấy 0,5 ml dung dịch $AgNO_3$ có nồng độ mol là 0,002 M và 2,5 ml dung môi EG được đưa vào một bình và khuấy với tốc độ 5000 vòng/phút. Sau đó, dung dịch tiếp tục được quay 3000 vòng/phút trong 1 giờ ở nhiệt độ 160°C. Tiếp ngay sau đó, cho thêm vào dung dịch: i) một lượng nhỏ H_2PtCl_6 (0,0625 M) từ tổng số 1.5 ml dung dịch này (tỉ lệ mol của dung dịch muối bạc/ Pt là 1,1%); ii) một lượng nhỏ dung dịch PVP (0,375 M) được đưa nhanh vào sau mỗi phút sao cho lượng dung dịch PVP (0,375 M) luôn lớn gấp đôi lượng dung dịch H_2PtCl_6 (0,0625 M) (chẳng hạn, 30 μl dung dịch H_2PtCl_6 và 60 μl dung dịch PVP mỗi lần).

Để nghiên cứu sự phụ thuộc về kích thước và hình dạng của các hạt nano Pt theo nồng độ dung dịch $AgNO_3$, chúng ta tiếp tục tiến hành thí nghiệm cho các trường hợp còn lại với tỷ lệ mol lần lượt là 0,0002; 0,002; 0,02; 0,04 và 0,06 M của các dung dịch Ag/Pt 0,11%; 1,1%; 11%; 22% và 32%, chúng ta cũng có thể dùng tổng dung tích 1.5 ml dung dịch H_2PtCl_6 (0,0625 M). Điều quan trọng ở đây là: tỷ lệ mol của các muối PVP/Pt được lựa chọn theo tỷ lệ là 12:1.

Các bước tiếp theo là lặp lại tương tự như bước đầu tiên, và tiếp tục cho tới khi dùng hết 3 ml của dung dịch PVP (0,375 M) và một lượng tương ứng của dung dịch H_2PtCl_6. Hỗn hợp thu được đun nóng ở nhiệt độ 160°C trong 2 giờ để khử bớt hóa chất và khi đó màu của dung dịch thu được trở thành nâu sẫm. Sản phẩm được quay ly tâm 5000 vòng/phút trong 15 phút trong máy 3K30C - Kubota. Sau đó, đưa vào một lượng axêtôn để rửa và tách các tạp chất bẩn, rồi lại tiếp tục quay ly tâm sản phẩm thu được ở 5000 vòng/phút trong 5 phút. Tiếp đến, lại đưa sản phẩm vào trong 3 ml ethanol để siêu âm

trong máy siêu âm trong 15 phút để tạo ra dung dịch Pt và thúc đẩy sự sản sinh các hạt nano theo nhiều cách khác nhau. Để tăng cường sự phân tán các hạt nano này, cho thêm 9 ml dung môi hexane vào dung dịch và quay ly tâm một lần nữa ở 3000 vòng/phút trong 5 phút. Chất thu được lại được đem rửa nhiều lần trong cùng một loại dung môi để loại bỏ hết các tạp chất. Sau đó, sản phẩm được hòa trong 3 ml ethanol - đây chính là quy trình chuẩn để tạo ra các hạt nano. Cuối cùng, cứ mỗi 30 μl của dung dịch Pt được đưa vào một tấm lưới đồng có phủ màng các-bon. Các lưới đồng này sẽ được sấy khô trong không khí trong 6 giờ để ethanol bay hơi hết.

Để có được các hạt nano có kích thước và hình dạng như mong muốn, các chỉ số của các hợp chất hóa học và các điều kiện thí nghiệm đã được cải biến và tối ưu hóa. Để nghiên cứu quá trình động học và cơ chế của quá trình hình thành các hạt nano Pt, chúng tôi lấy ra một lượng nhỏ hỗn hợp sản phẩm và đưa vào kính quang phổ UV-Vis-NIR của quang phổ kế Ubest 570 UV-Vis-NIR.

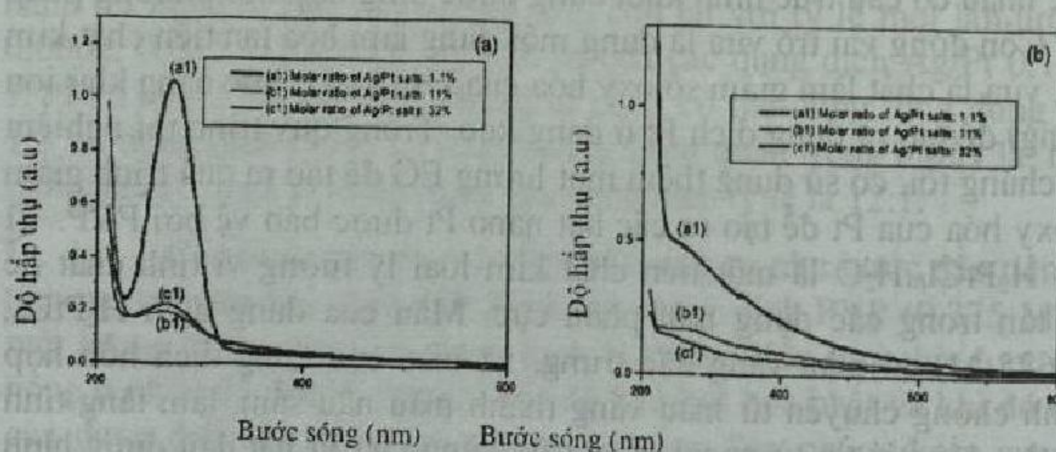
Các đặc trưng về hình thái cấu trúc của các hạt nano Pt, chúng tôi tiến hành chụp ảnh SEM, TEM và HRTEM.

4.1.3. Kết quả và thảo luận

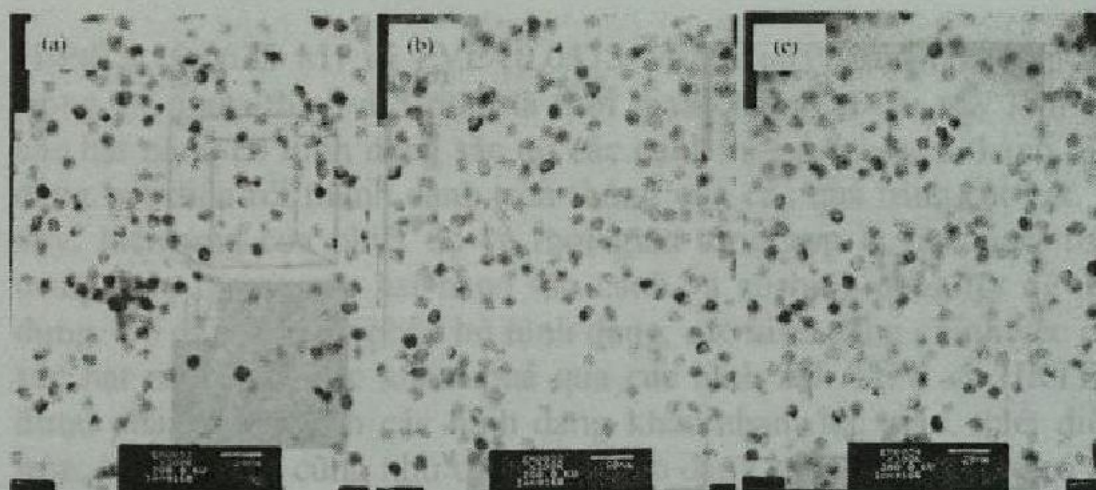
Sự có mặt của PVP làm cho phản ứng giữa cồn và tiền chất kim loại xảy ra. Các hạt nano Pt với nhiều kích thước và hình dạng khác nhau có cấu trúc hình khối cũng được tổng hợp bởi phương pháp này. Cồn đóng vai trò vừa là dung môi dùng làm hòa tan tiền chất kim loại, vừa là chất làm giảm số oxy hóa của kim loại (chức năng khử ion dương) để tạo ra dung dịch Pt ở dạng keo. Trong quy trình thí nghiệm của chúng tôi, có sử dụng thêm một lượng EG để tạo ra quá trình giảm số oxy hóa của Pt để tạo ra các hạt nano Pt được bảo vệ bởi PVP. Vì vậy, $H_2PtCl_6.H_2O$ là một tiền chất kim loại lý tưởng vì tính chất dễ hòa tan trong các dung môi phân cực. Màu của dung dịch H_2PtCl_6 (0,0625 M) có màu vàng đặc trưng, và màu của dung dịch hỗn hợp nhanh chóng chuyển từ màu vàng thành màu nâu sẫm, làm tăng tính hấp thụ đối với tia tử ngoại. Cấu trúc vùng của Pt bắt đầu được hình thành và phát triển khi các hạt nano được sản sinh. Các hạt nano Pt được điều chế sẽ được rửa sạch trong nước và ethanol. Để các hạt nano này được bảo vệ và ổn định, chúng tôi phủ một lớp màng mỏng

của PVP lên bề mặt các hạt nano. Quy trình thí nghiệm để điều chế các dung dịch keo kim loại và cơ chế cho việc hình thành các đám nano là có liên quan đến sự tăng trưởng và tích tụ của các hạt mầm. Chúng tôi đã sử dụng 3 ml ethanol, 30 µl dung dịch H_2PtCl_6 (0,0265 M) và 30 µl dung dịch của các hạt nano Pt tổng hợp ở trên để chụp phổ hấp thụ UV-Vis của các hạt nano Pt trong trường hợp quay và không quay ly tâm. Kết quả phổ hấp thụ cho thấy có xuất hiện các đỉnh phổ ở dải trung tâm ~ 272 nm là do sự chuyển đổi của phối tử ion $[PtCl_6]^{-2}$ trong quá trình nạp liệu kim loại.

Trong hình 4.1(a), chúng ta thấy các hạt nano Pt được ổn định bởi polymer PVP. Đối với một mẫu của các hạt nano Pt được ổn định bởi PVP, rõ ràng là có một đỉnh phổ tại mức 266 - 268 nm trong phổ hấp thụ UV-Vis như trong hình 4.1(a) là vì: sự tách trường phối tử của quỹ đạo Pt 5d đã mở rộng sự kết hợp của các nguyên tử N và/hoặc O của PVP với các ion Pt^{4+}. Trong các công trình nghiên cứu khác của Teranishi và các cộng sự; Song và cộng sự đã cho thấy rằng có tồn tại các dải bước sóng đặc trưng nằm ở 270 nm cho đỉnh phổ này. Các tác giả cũng kết luận rằng: có sự tồn tại một dải mạnh và hẹp tập trung ở 400 - 405 nm đối với các hạt nano Ag được bảo vệ bởi PVP. Mặt khác, những hạt nano Ag này dường như dễ dàng hấp thụ tại các bề mặt hoạt động {100} của các hạt nano Pt hơn là bề mặt {111}. Trong hình 4.1(b), các hạt nano Pt tinh khiết (không có PVP bảo vệ) được tách và lấy ra bằng phương pháp ly tâm và sử dụng hỗn hợp ethanol/hexane với tỷ lệ thể tích 1:3.

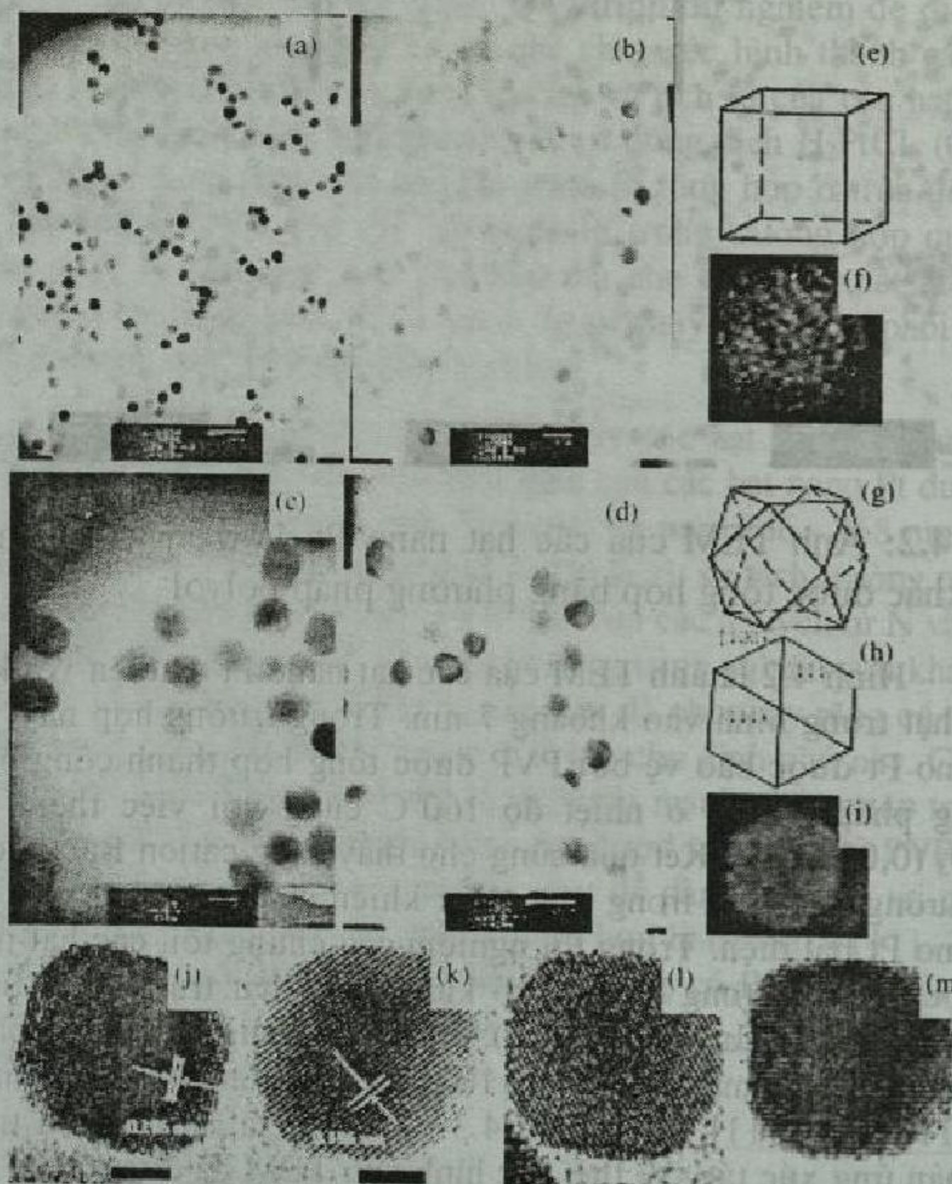


Hình 4.1: Phổ UV-VIS của (a) các hạt nano kim loại Pt được bảo vệ bởi PVP; (b) của các hạt nano Pt sau khi quay ly tâm



Hình 4.2: Ảnh TEM của các hạt nano Pt đa diện và các hình dạng khác được tổng hợp bằng phương pháp polyol

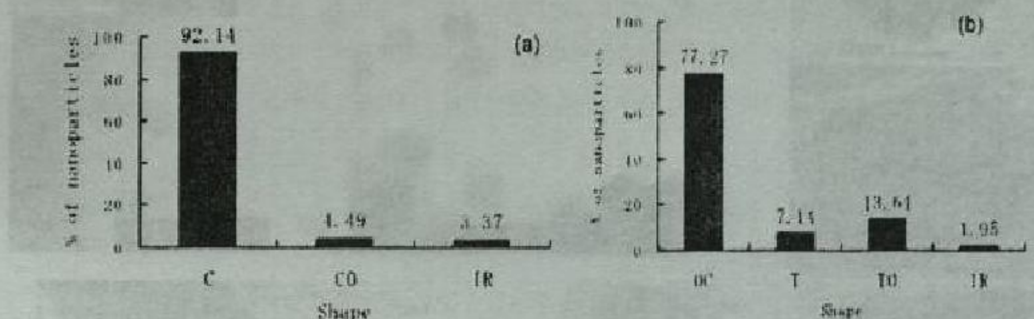
Hình 4.2 là ảnh TEM của các hạt nano Pt đa diện với kích thước hạt trung bình vào khoảng 7 nm. Trong trường hợp này, các hạt nano Pt được bảo vệ bởi PVP được tổng hợp thành công bằng phương pháp polyol ở nhiệt độ 160°C cùng với việc thêm vào $AgNO_3$ (0,0002 M). Kết quả cũng cho thấy rằng cation Bạc là chất định hướng cấu trúc trong việc điều khiển sự hình thành của các hạt nano Pt bát diện. Trong thí nghiệm của chúng tôi, các hạt nano Pt được chế tạo trong khoảng có kích thước hạt trung bình trong khoảng 5-7 nm (hình 4.3 và 4.5). Các hình dạng hình khối chính của chúng của bề mặt điển hình {100} và hình dạng thứ yếu của bề mặt {110} và {111} trong hình 4.3 và 4.4(a) là rất hữu ích trong các phản ứng xúc tác. Vì thế, các hình ảnh TEM đã được phân tích để chỉ rõ hình dạng hình khối và khối bát diện của các hạt nano Pt. Điều cần nhấn mạnh ở đây là: từ các hình dạng kiểu tinh thể thủy tinh, có bốn bề mặt đã được quan sát rõ ràng trong bốn cạnh của các hình ảnh TEM và HRTEM. Hình ảnh HRTEM của một khối lập phương Pt trong hình 4.3(a) cho thấy cấu trúc lưới của Pt, mỗi ô mắt lưới có đường viền đo được khoảng 0,196 nm – tương đương với bề mặt của các mặt phẳng {100} trong cấu trúc lớn của tinh thể Pt lập phương.



Hình 4.3: Ảnh TEM của các hạt nano Pt khối lập phương và các hình dạng khác được tổng hợp bằng phương pháp polyol; (j-m) là ảnh HRTEM của các hạt nano Pt khối

Hình 4.3 thể hiện các hình dạng khác nhau của các hạt nano Pt thu được bằng phương pháp khử rượu nhiều lần ở nhiệt độ 160°C, bao gồm: cạnh tròn (92,14%), bát diện (4,49%) và các hình dạng khác (3,7%). Tuy nhiên, các góc bị cắt cụt của các hạt nano Pt này là có thể quan sát được, dẫn tới những hình dạng lập phương và bát diện với các đường cạnh tròn có thể được nhìn thấy rõ ràng. Việc hình dạng hình lập phương với các đường cạnh tròn là kết quả của việc dùng

H_2PtCl_6 (0,0625 M) và PVP (0,0375 M) và quay trộn hỗn hợp này trong 15 phút (thay vì 5 phút là thời gian chuẩn). Điều này làm cho các hạt nano có hình dạng sắc tại các cạnh và góc chuyển thành hình dạng bát diện rồi thành cạnh tròn thông qua các quá trình cắt gọt. Vì vậy, hiệu ứng của nhiệt độ và thời gian tổng hợp là rất quan trọng trong việc tạo ra các hạt nano sắc cạnh và có hình dạng tốt để ứng dụng. Để đánh giá sự phân bố hình dạng, các hình dạng chính yếu của các hạt nano Pt được khám phá qua các hình ảnh TEM và HRTEM được phân loại thành các hình dạng khác nhau: lục giác, thiết diện, tròn, bất thường, cũng như có nhiều hình dạng khác quá nhỏ để có thể phân biệt được.

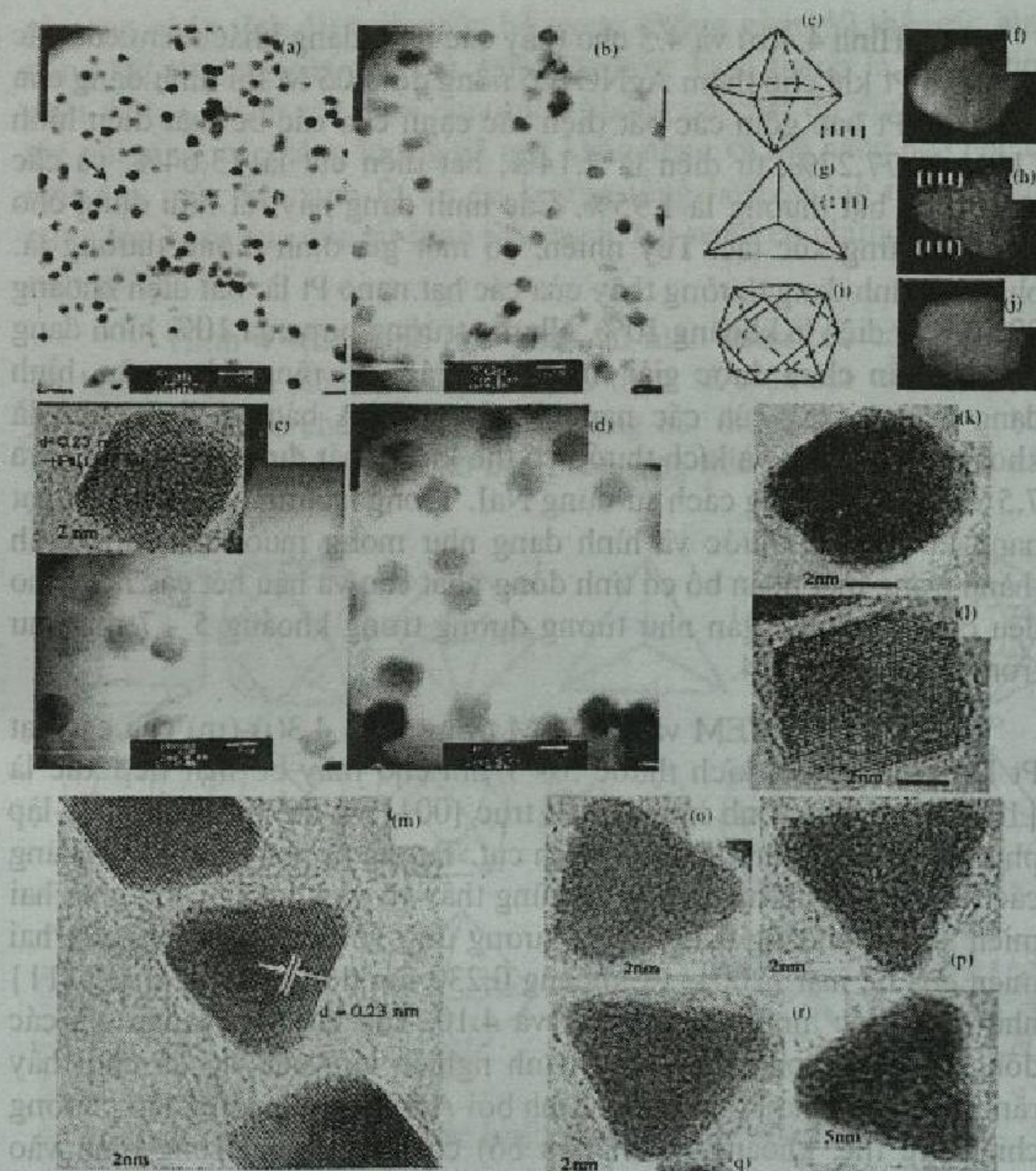


Hình 4.4: Sự phân bố hình dạng các hạt nano Pt với (a) C: lập phương chủ yếu, CO: Khối bát diện, IR: hình dạng không quy luật; (b) OC: Khối bát diện chủ yếu, T: Khối tứ diện, TO và IR: hình dạng khác

Để nghiên cứu các kích thước và hình dạng khác nhau của các hạt nano Pt cũng như việc kiểm soát kích thước và hình dạng của chúng bằng phương pháp khử hóa học, trong quy trình thí nghiệm chúng tôi thêm vào các ion Ag^+. Quá trình khử nhanh chóng của Pt^{2+} đưa đến việc tạo thành các hạt nano Pt rất nhỏ với bề mặt ổn định {111} đối với cả hình dạng tứ diện lẫn hình dạng bát diện cụt chóp và đáy. Điều thú vị ở đây là, cơ chế tăng trưởng và định hình của các hạt nano kim loại đã được nói đến trong các cấu trúc nano từ dạng lập phương đến dạng khối cầu. Nhìn chung, lý thuyết và thực nghiệm của các phương pháp hóa học đều dựa trên quá trình khử các ion kim loại, hoặc các chất ổn định, hoặc các phức hợp kim loại để tạo nên các nguyên tử kim loại có hóa trị bằng không, từ đó hình thành đám hạt

giống kim loại để tạo nên sự tăng trưởng và hình thành của các hạt nano kim loại với một mẫu hình phân bố (rộng hoặc hẹp) về kích thước. Hơn nữa, năm 2004, Miyazaki và Balint đã cho thấy rằng có sự tồn tại nhiều hình dạng khác nhau của các hạt nano Pt: gần giống hình cầu, bát diện chóp cụt, lập phương, bát diện lập phương, tứ diện cụt và tứ diện. Điều này là khá phù hợp với kết quả của bài báo này.

Chúng tôi đã tiến hành so sánh kết quả của thí nghiệm của chúng tôi với các kết quả từ các thí nghiệm khác trên cùng một dung dịch $AgNO_3$ (0,002 M); nhưng theo Song và các đồng nghiệp trong công trình nghiên cứu của họ đã cho thấy kết quả: 80% hạt nano Pt hình dạng lập phương và 10% tứ diện.



Hình 4.5: Ảnh TEM của khối bát diện chủ yếu, bát diện chóp cụt của các hạt nano Pt. (a) thang đo 20 nm; (b) 10 nm; (c) và (d) 5 nm; (f) Ảnh TEM của khối bặt diện Pt dọc theo trục [110]. Hình chèn vào hình (c) là ảnh HRTEM của các hạt nano Pt; (g) Khối tứ diện và (h) là ảnh TEM của tứ diện Pt dọc theo trục [111]; (i) Khối bát diện chóp cụt và (k) là ảnh TEM của khối bát diện Pt dọc theo trục [110]; (k)–(m) là ảnh HRTEM của khối bát diện và tứ diện ở thang 2 nm; (m)–(r) ảnh HRTEM của tứ diện đơn tinh thể với thang 2 và 5 nm.

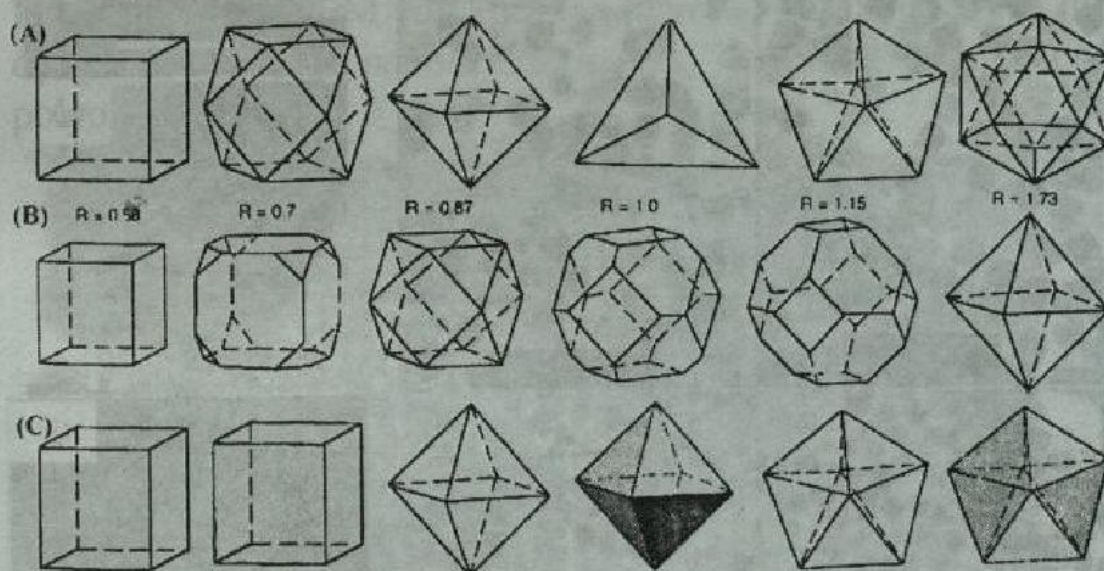
Hình 4.4(b) và 4.5 cho thấy các hình dạng khác nhau của các hạt nano Pt khi cho thêm $AgNO_3$ có nồng độ 0,06 M thì hình dạng của hạt nano Pt bao gồm các bát diện sắc cạnh của các bề mặt điển hình {111} là 77,27%, tứ diện là 7,14%, bát diện cụt là 13,64%, và các hình dạng bất thường là 1.95%. Các hình dạng này rất hữu dụng cho các phản ứng xúc tác. Tuy nhiên, có một giả định thông thường là: phân bố hình dạng thường thấy của các hạt nano Pt là: bát diện khoảng 80% và tứ diện là khoảng 10%. Nhưng trường hợp của 10% hình dạng tứ diện vẫn chưa được giải thích một cách rõ ràng. Hơn nữa, hình dạng lập phương của các nano Pt được PAA bảo vệ được cho là khoảng 70 - 80%, và kích thước có thể kiểm soát được ở khoảng giữa 7,5 và 10,5 nm bằng cách sử dụng NaI. Trong trường hợp này, các hạt nano Pt có kích thước và hình dạng như mong muốn đã được hình thành trong một phân bố có tính đồng nhất cao và hầu hết các hạt nano đều có kích thước gần như tương đương trong khoảng 5 - 7 nm như trong hình 4.3 và 4.4.

Các ảnh TEM và HRTEM trong hình 4.3(j)-(m) của các hạt Pt lập phương với kích thước 5 - 7 nm cho thấy bề mặt tiếp xúc là {100} – rõ ràng định hướng đến trục [001] và thể hiện cấu trúc lập phương tâm mặt như khối bát diện cụt. Tương tự như vậy, các khoảng cách giữa các vân mạng liền kề cũng thấy rõ và khoảng cách giữa hai miền là vào khoảng 0,196 nm – tương ứng với khoảng cách giữa hai miền của bề mặt {200}, và khoảng 0,230 nm đến miền bề mặt {111} như trong các hình 4.3, 4.5, 4.7 và 4.10. Tác giả Narayanan (và các đồng nghiệp) trong một công trình nghiên cứu của họ đã cho thấy rằng, các hạt nano Pt (được ổn định bởi Acrylic, hình dạng lập phương chiếm ưu thế, khoảng 61% phân bố) có kích thước trung bình vào khoảng 7 - 10 nm là hoàn toàn thống nhất với các kết quả của chúng tôi.

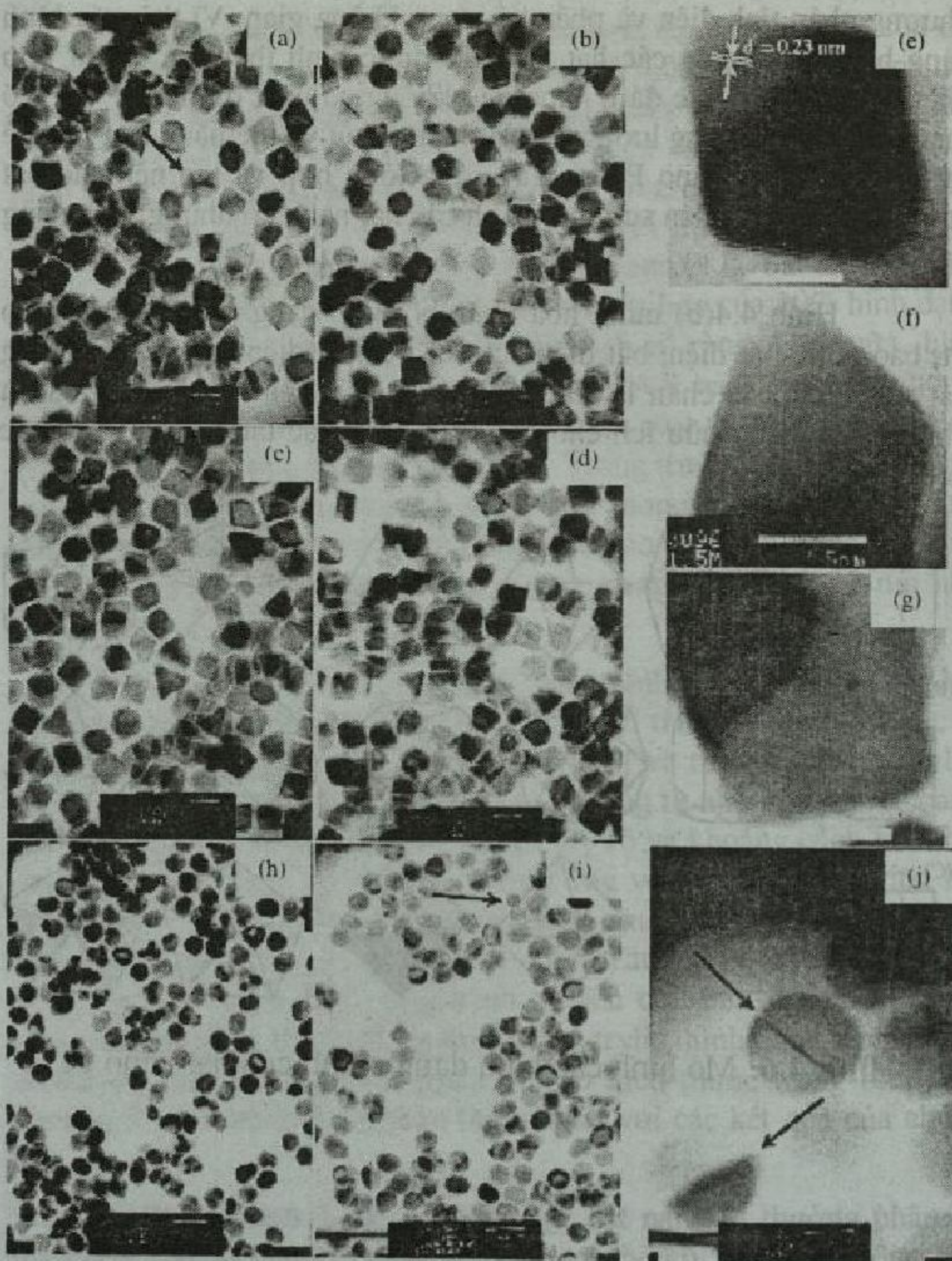
Trong hình 4.3(b), ta thấy các hạt nano Pt thường phân bố theo một trật tự gắn kết nhất định, và có thể có xu hướng tổng hợp giữa chúng để tạo thành các hạt nano có kích cỡ lớn hơn, mang hình dạng bất thường ở trong một khu vực nhỏ. Có tồn tại một lực hấp dẫn giữa chúng điển hình là giữa hai hạt nano bất kỳ nào, đó chính là lực được gọi là Van-der-Walls. Trong trường hợp không có polymer PVP để ổn định, các hạt nano Pt hấp dẫn lẫn nhau và có xu hướng kết tụ lại. Thông thường, các hạt nano kim loại cần phải được ổn định bằng

phương pháp tĩnh điện và phân bố trong không gian. Vì thế, các hình dạng bất thường của các hạt nano Pt được hình thành là do sự hợp nhất và tạo thành các đám nano nếu không có chất ổn định PVP. Có thể nói rằng, các năng lượng bề mặt khác nhau và thế năng hóa học bề mặt của một hạt nano Pt có xu hướng tổng hợp và tạo nên các hạt nano lớn hơn, đưa đến sự hình thành các hạt nano có những hình dạng mới và đặc biệt.

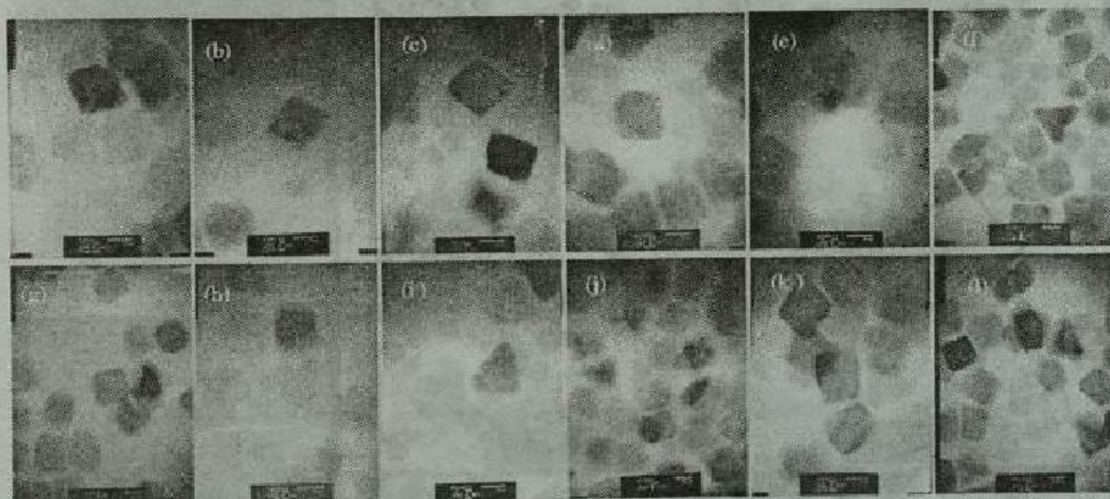
Hình 4.4(b) minh họa phân bố hình dạng của các hạt nano Pt, bao gồm: bát diện, bát diện cụt, tứ diện, tứ diện cụt và hình dạng bất thường. Chắc chắn là, các hình dạng bát diện và bát diện cụt là những hình dạng hữu ích cho các phản ứng xúc tác vì chúng có các góc và cạnh sắc.



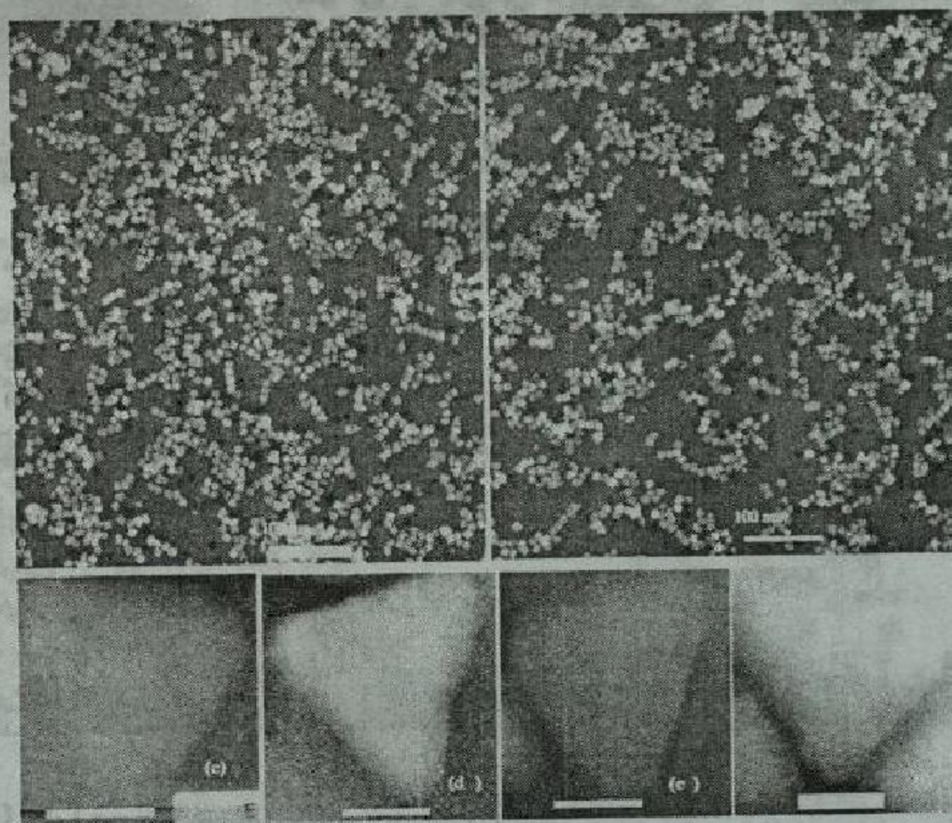
Hình 4.6: Mô hình các hình dạng chính của hạt nano Pt



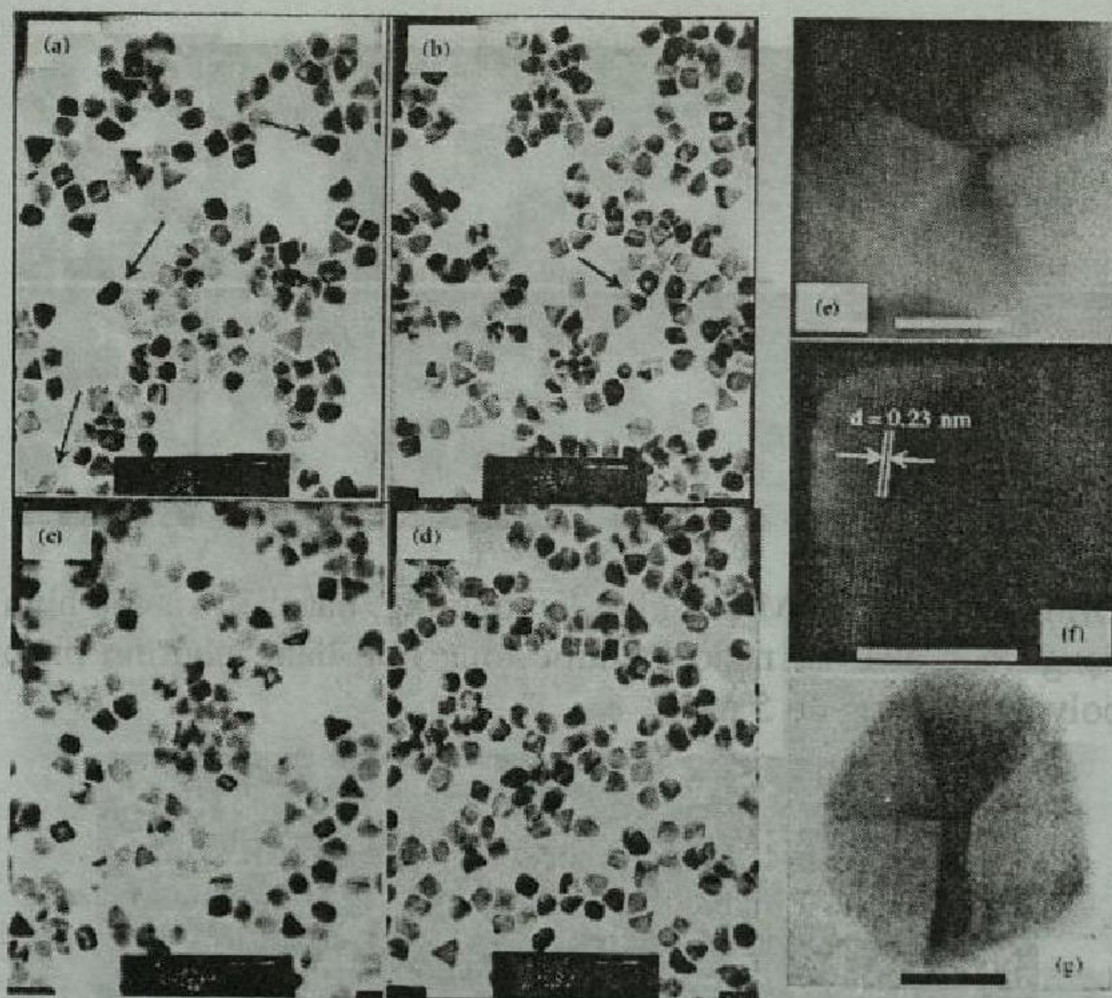
Hình 4.7: (a)-(d) Ảnh TEM của hạt nano Pt với thang đo 10 nm, (e)-(g) Ảnh HRTEM của các vân mạng với thang đo 5 nm và thời gian khử H_2PtCl_6 là 5 phút, (h), (i) Ảnh TEM của các hạt nano Pt với thang đo 20 nm và (j) Ảnh HRTEM của các vân mạng ở thang đo 5 nm và thời gian khử H_2PtCl_6 là 4 giờ



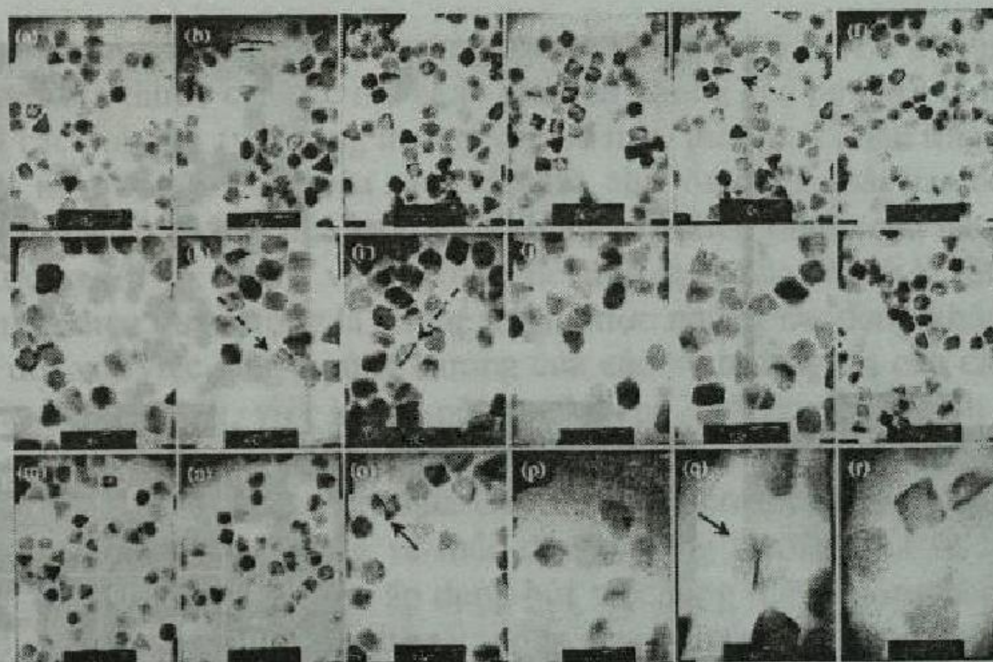
Hình 4.8: Ảnh TEM của khối lập phương, bát diện và các hình dạng khác của hạt nano Pt được tổng hợp bằng phương pháp polyol với thang đo 5 nm



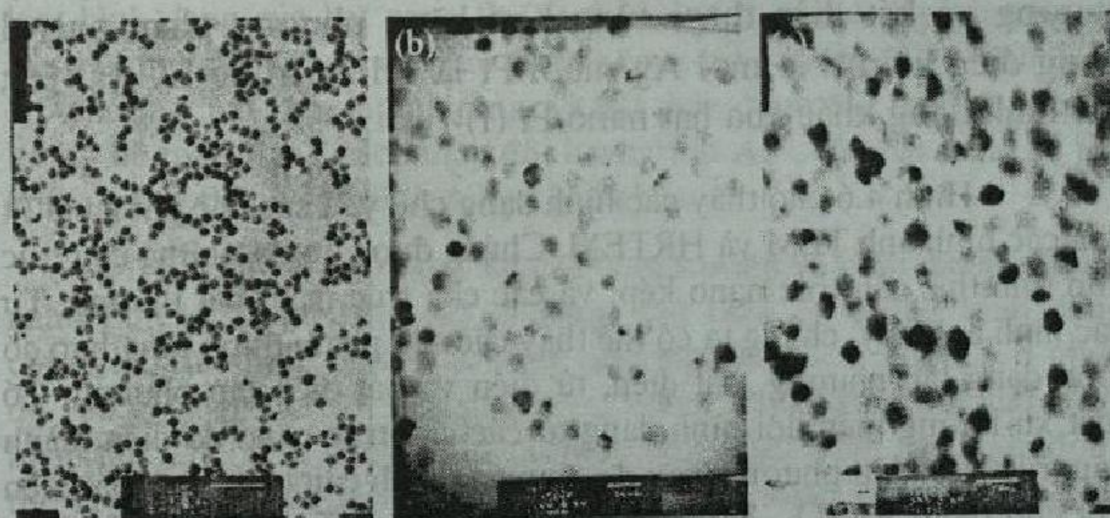
Hình 4.9: Ảnh TEM của các hạt nano Pt với hình dạng lập phương và bát diện được tổng hợp bằng phương pháp polyol trong điều kiện là 0,04 M $AgNO_3$, tỉ lệ mol Ag/muối Pt là 22% (trong EG)



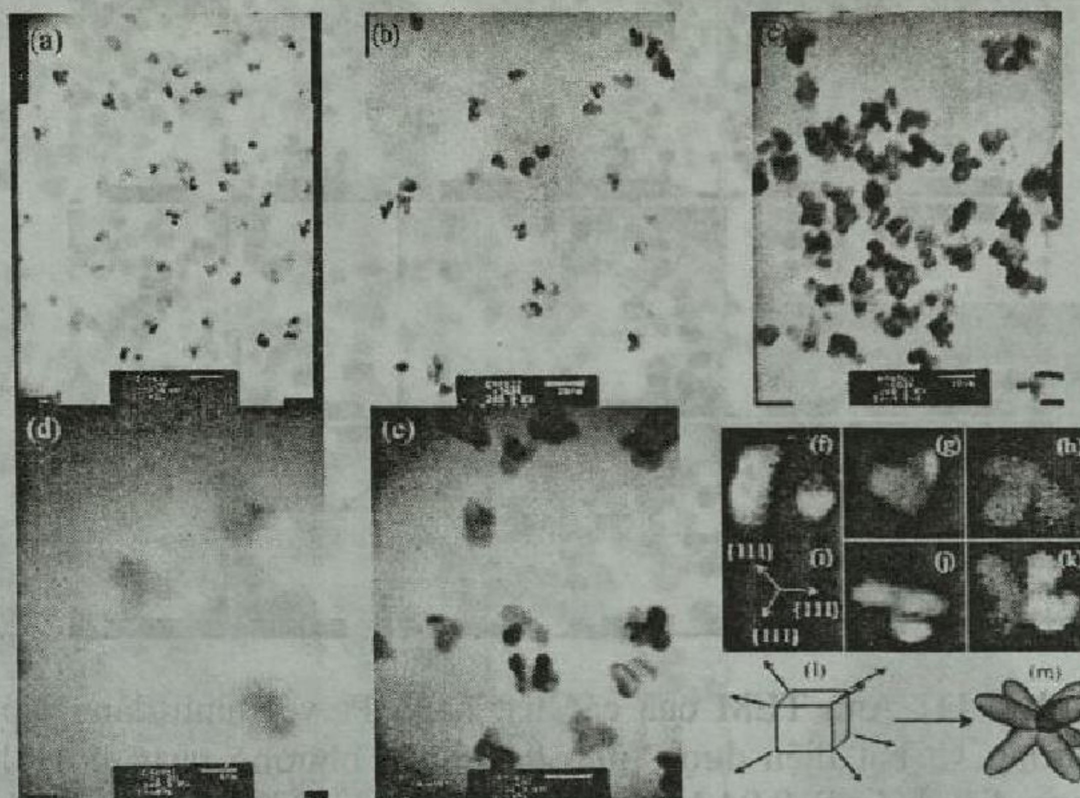
Hình 4.10: Ảnh TEM của các hạt nano Pt với hình dạng lập phương và bát diện được tổng hợp bằng phương pháp polyol trong điều kiện là 0,04 M $AgNO_3$, tỉ lệ mol Ag/muối Pt là 22% (trong EG); (a)-(d) thang 20 nm, (e)-(g) thang 5 nm



Hình 4.11: Ảnh TEM của các hạt nano Pt với hình dạng lập phương và bát diện được tổng hợp bằng phương pháp polyol trong điều kiện là 0,04 M $AgNO_3$, tỉ lệ mol Ag/muối Pt là 22% (trong EG); (a)-(p) thang 10 nm; (q)-(r) thang 5 nm



Hình 4.12: Ảnh TEM của các hạt nano Pt với hình dạng lập phương và bát diện được tổng hợp bằng phương pháp polyol trong điều kiện là 0,04 M $AgNO_3$, tỉ lệ mol Ag/muối Pt là 22% (trong EG) (a); (b)-(c) tỉ lệ mol Ag/ muối Pt là 32%



Hình 4.13: Ảnh TEM của các hạt nano Pt với hình dạng lập phương và bát diện được tổng hợp bằng phương pháp polyol trong điều kiện tỉ lệ mol Ag/muối Pt là 1,1% (trong EG)(a)-(e); các hình dạng khác của hạt nano Pt (f)-(m)

Hình 4.6 cho thấy các hình dạng chủ yếu của các hạt nano Pt qua các hình ảnh TEM và HRTEM. Chúng được gọi là những cấu trúc đơn tinh thể, cấu trúc nano kép, và các cấu trúc nano bất thường. Từ các hình ảnh này, chúng ta có thể thấy các sản phẩm được tổng hợp có hình dạng lập phương, bát diện, tứ diện và bát diện lập phương. Có một xu hướng biến đổi hình dạng từ các cấu trúc nano đa diện thành cấu trúc nano lập phương, sau đó chuyển thành cấu trúc nano bát diện khi cho thêm $AgNO_3$. Để khống chế được các đặc trưng của các hạt nano Pt, không những cần phải khống chế kích thước và hình dạng, mà còn phải khống chế cả sự kết hợp của các hạt nano Pt cũng như các đặc trưng về xúc tác. Cho đến nay, một cách tiếp cận hiệu quả đến việc nghiên cứu quá trình tạo các hạt nano đồng nhất và pha tạp có liên quan đến bề mặt năng lượng và thế năng hóa học bề mặt của các bề mặt chính {111}, {100} và {110}, đến các định hướng của sự tăng

trưởng và phát triển tinh thể cũng như tỷ lệ tạo mầm Pt. Để khống chế được kích thước của các hạt nano Pt, phải khống chế được tỷ lệ hỗ trợ của các polyme, tỷ lệ tăng trưởng các bề mặt, thời gian phản ứng, tỷ lệ khử, mức độ tập trung của các chất khử, chất ổn định, chất bao bọc và nhiều yếu tố khác. Hiện nay, việc khống chế kích thước của hạt nano là tương đối dễ, nhưng việc khống chế hình dạng của chúng là rất khó. Nhưng điều quan trọng là có thể tránh được những tác động không có lợi đối với việc tăng trưởng trưởng của các hình dạng tốt của các hạt nano Pt. Đặc biệt, việc kiểm soát sự phân bố kích thước và hình dạng tốt của các hạt nano có thể được thực hiện bởi ammonia cho việc định hình các hạt nano bạc bromua (AgBr) bát diện thông qua các định hình trung gian. Ý tưởng về thúc đẩy sự tăng trưởng một số lượng nhất định các bề bặt được áp dụng bởi việc tăng thêm lượng bạc kim loại. Các ion Ag^+ chỉ có thể tác động như là yếu tố khống chế hình dạng trong quá trình phản ứng, và có thể được loại ra mà không sợ lẫn với Pt. Tuy nhiên, công trình nghiên cứu của Teranishi đã cho thấy hiệu ứng của polymer PVP đối với kích thước hạt nano thông qua việc ấn định các khoảng thời gian khác nhau cho quá trình phản ứng, số lượng và trọng lượng của các phân tử PVP, dẫn đến cơ chế tăng trưởng của các hạt nano Pt. Hơn nữa, sự hiện diện đồng thời của nhiều loại hình dạng của hạt nano Pt (tứ diện, bát diện cụt, lập phương và bất thường) là một vấn đề phải được xem xét kỹ lưỡng. Các hình dạng lập phương, bát diện lập phương, và bát diện được đặc trưng bởi năng lượng bề mặt. Bằng cách thay đổi lượng ion Ag^+, các hạt nano có thể tăng trưởng thành các hình dạng khác nhau.

Chúng tôi cho rằng, cơ chế tăng trưởng và hình thành các hạt nano Pt (với hình dạng lập phương, bát diện là những hình dạng chính) có thể được thực hiện bằng phương pháp khử H_2PtCl_6 ở nhiệt độ 160°C trong EG với thời gian 5 - 15 phút đủ để quá trình khử được hoàn tất. Chúng ta cũng quan sát thấy rằng, quá trình tạo mầm đồng thể là xảy ra nhiều hơn so với quá trình tạo mầm không đồng nhất (hình 4.8). Trong quá trình này, dễ dàng tạo ra các nano hình dạng lập phương và bát diện. Một vấn đề quan trọng trong nghiên cứu và ứng dụng các hạt nano lập phương và bát diện là: làm thế nào có thể khống chế kích thước, hình dạng và đặc trưng tinh thể bằng phương pháp tổng hợp tốt nhất và hiệu quả nhất. Quy trình tổng hợp hóa học có kiểm soát là yếu tố rất quan trọng để có được sự tăng trưởng được kiểm soát của các hạt nano Pt với kích thước mong muốn (2 - 15 nm)

bằng phương pháp từ dưới lên. Chúng tôi cho rằng, các hạt nano có kích thước 8 - 12 nm với bề mặt {111} (như trong hình 4.9) là rất hữu ích cho các ứng dụng công nghệ.

Các hình 4.9, 4.10, 4.11 là các hình ảnh TEM của các hạt nano Pt có hình dạng lập phương và bát diện với kích thước 8 - 12 nm. Qua thí nghiệm, chúng tôi thấy rằng hầu hết các hạt nano lập phương và bát diện đều là những hạt đơn tinh thể. Mặt khác, những hạt nano Pt này đều có các góc và cạnh rất sắc. Vì thế, các hạt nano này có thể được dùng như là những chất xúc tác tốt trong các phản ứng hóa học của ethylene, benzene và các hóa chất khác. Có thể kết luận rằng, những kết quả này cũng cung cấp một cách thức cho việc tổng hợp hạt nano Pt hình dạng lập phương và bát diện.

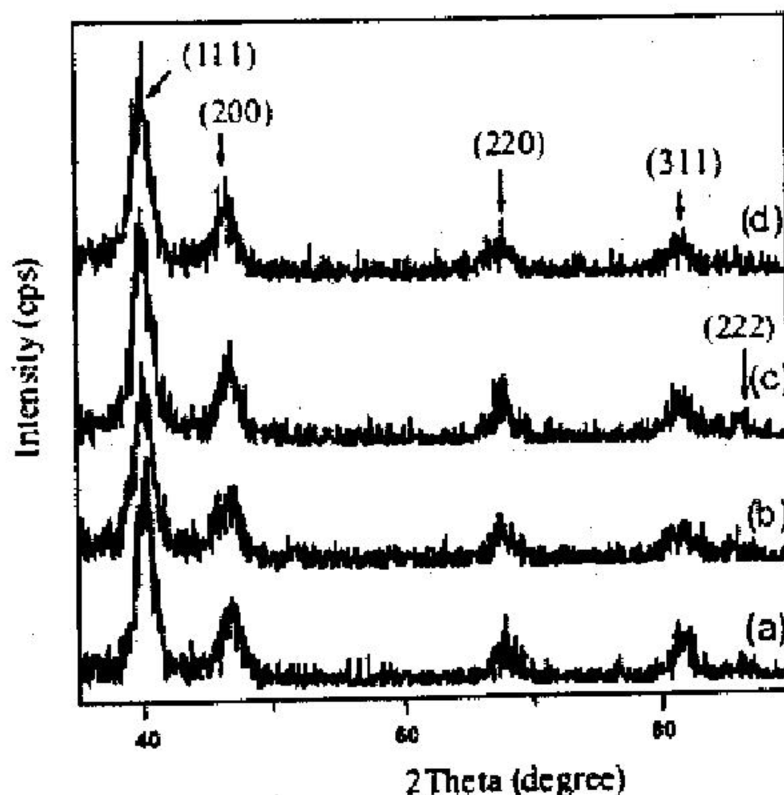
Các phân tích nguyên tố cũng cho thấy rằng: Các hạt nano Pt hình dạng lập phương và bát diện lập phương vẫn giữ 100% lượng Ag ban đầu, và hạt Pt hình dạng bát diện giữ 40% lượng bạc ban đầu. Các cấu trúc tinh thể của nano Pt qua phép phân tích phổ nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy các bề mặt {111}, {200}, {220}, {311}, và {222} (như trong hình 4.14) nhưng không quan sát thấy bất kỳ dấu hiệu nào của pha cấu trúc Ag. Cho đến nay, vẫn chưa có một nghiên cứu nào chứng tỏ rằng Ag(0), AgCl hoặc các sản phẩm phụ của Ag đã được lấy ra hoặc hấp thụ trên các bề mặt {100} và {111} của các hạt nano Pt. Điều thú vị ở đây là: việc kiểm soát kích thước của các hạt nano Pt lập phương bằng chất ổn định PPA (muối polyarclylate acid sodium) đã được thực hiện thông qua việc thay đổi nhiệt độ phản ứng và tỷ lệ tăng trưởng của các bề mặt {111} và {100} và cho thêm NaI. NaI đóng vai trò phụ thêm vì I^- sẽ được hấp thụ mạnh trên bề mặt của các hạt nano tinh thể Pt và kiểm soát tốt tỷ lệ tăng trưởng các bề mặt {111} và {100} của các hạt nano.

Hình 4.12 (b) và (c) cho thấy các hình dạng khác nhau của các hạt nano có kích thước lớn và nhỏ được hình thành một cách ngẫu nhiên, không có kiểm soát. So sánh với hình 4.12 (a) là các hạt nano được hình thành có kiểm soát với hơn 90% hình dạng là lập phương và bát diện. Việc kiểm soát kích thước và hình dạng của các hạt nano Pt được thực hiện bởi việc cho thêm một lượng $AgNO_3$. Tuy nhiên, khó có thể giải thích một cách chính xác rằng tại sao các hạt nano này lại có các góc và cạnh sắc. Có thể, câu trả lời có thể nằm trong hiệu ứng tổng hợp của các yếu tố phản ứng hóa học.

Kết quả XRD trên hình 4.14 cho thấy, các hạt nano có kích thước khác nhau. Kích thước trung bình của hạt nano Pt tinh thể được tính theo công thức thực nghiệm Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta}$$

trong đó λ là bước sóng của tia X, β là độ rộng bán cực đại của vạch (tính ra radian) và θ là góc nhiễu xạ.



Hình 4.14: Giản đồ XRD của các hạt nano Pt theo tỉ lệ mol Ag/muối Pt là (a) 1,10% (trong nước cất), (b) 1,10% (trong EG), (c) 11,00% (trong EG) và (d) 32,00% (trong EG)

4.1.4. Kết luận

Các hạt nano Pt với ba nhóm hình dạng chính là: Lập phương, bát diện lập phương và bát diện, và các hình dạng khác đã được tổng hợp bằng phương pháp khử rượu và cho thêm $AgNO_3$ như là chất kiểm soát hình dạng. Kết quả thu được là các hạt nano Pt có

hai nhóm kích thước: 5 - 7 nm và 8 - 12 nm. Hình dạng lập phương và bát diện có thể được kiểm soát bằng cách sử dụng chất ổn định PVP và EG cùng với việc cho thêm $AgNO_3$. Rõ ràng, tính đồng nhất của dung môi trong việc chuẩn bị các dung dịch cho phản ứng tổng hợp là rất quan trọng.

4.2. SỰ KẾT DÍNH ĐỊNH HƯỚNG VÀ NGẪU NHIÊN CỦA CÁC HẠT NANO PT - AU

4.2.1. Giới thiệu

Gần đây, việc tổng hợp các hạt nano lưỡng kim như Pt-Au, Pt-Rh, Pt-Cu, Ag-Au, Pt-Pd là chủ đề được giới khoa học nano quan tâm. Trong đó, hạt nano Au-Pt đã được tổng hợp và nghiên cứu rất nhiều vì khả năng ứng dụng tiềm tàng của nó trong công nghệ tạo chất xúc tác lưỡng tính.

Để khống chế được cả kích thước và hình dạng của hạt nano Au-Pt, chúng ta không những chỉ tập trung vào việc nghiên cứu và ứng dụng các phương pháp tổng hợp có kiểm soát, mà còn phải tạo ra cho các hạt đó có đặc tính cộng hưởng Plasmon bề mặt (SPR). Dĩ nhiên, việc khống chế hình dạng là cực kỳ khó khăn, vì hợp kim nano Pt-Au rất dễ được định dạng ngay từ trong quá trình chuẩn bị điều chế.

Gần đây, các hạt nano Pt-Au đã được kiểm soát nhằm mục đích chế tạo ra được các hạt nano Pt-Au có hình dạng đa diện và hình cầu. Phương pháp khử rượu với việc cho thêm $AgNO_3$ đã được sử dụng để tổng hợp các hạt nano Pt-Au hình dạng đa diện. Việc kiểm soát kích thước và hình dạng được thực hiện thông qua việc điều chỉnh thời gian phản ứng và thêm các dung dịch chỉ định. Kết quả là thu được các hạt nano Pt-Au hình dạng đa diện sắc cạnh. Điều thú vị ở đây là: hiện tượng tự định hình của các hạt nano đa diện tập trung thành từng chuỗi ngắn có thể được quan sát rõ ràng.

4.2.2. Thí nghiệm

4.2.2.1. Hóa chất

Hóa chất được cho trong bảng 4.2

Bảng 4.2: Các hóa chất dùng trong thí nghiệm

Tên hóa chất	Thể tích	Nồng độ
PVP	3 ml	0,375M
$HAuCl_4$	1,5 ml	0,0625M
H_2PtCl_6	1,5 ml	0,0625M
EG	3 ml	
$AgNO_3$	0,5 ml	0,02M
Ethanol		
Axêtôn		
Hexane		
Nước cất và nước đã ion hóa		

4.2.2.2. Quy trình

Đầu tiên, phản ứng khử ion $[PtCl_6]^{-2}$ bởi EG diễn ra trong 10 - 30 phút – tức là đến khi các hình dạng nano đa diện được tạo thành. Lấy hỗn hợp thu được đem đun nóng ở 160°C tới khi màu chuyển thành nâu thẫm. Sau đó, sử dụng máy ly tâm quay trong 15 phút với tốc độ 12000 vòng/phút. Để loại bỏ các tạp chất, ta cho thêm một lượng axêtôn (gấp ba lần lượng dung dịch sản phẩm) rồi tiếp tục ly tâm trong 30 phút với tốc độ 12000 vòng/phút. Sau đó, chất thu được đưa vào 2 ml ethanol để siêu âm (dùng máy siêu âm 200 W/37 kHz) trong 15 phút để tạo ra dung dịch Pt.

Bước thứ hai là phản ứng khử $[AuCl_4]^{-1}$ bởi EG cũng được tiến hành tương tự để tạo ra dung dịch chứa các hạt Au.

Bước ba: Trộn dung dịch Au và Pt, lặp lại các bước ly tâm và rửa: các hạt Pt đã được bao phủ bởi Au.

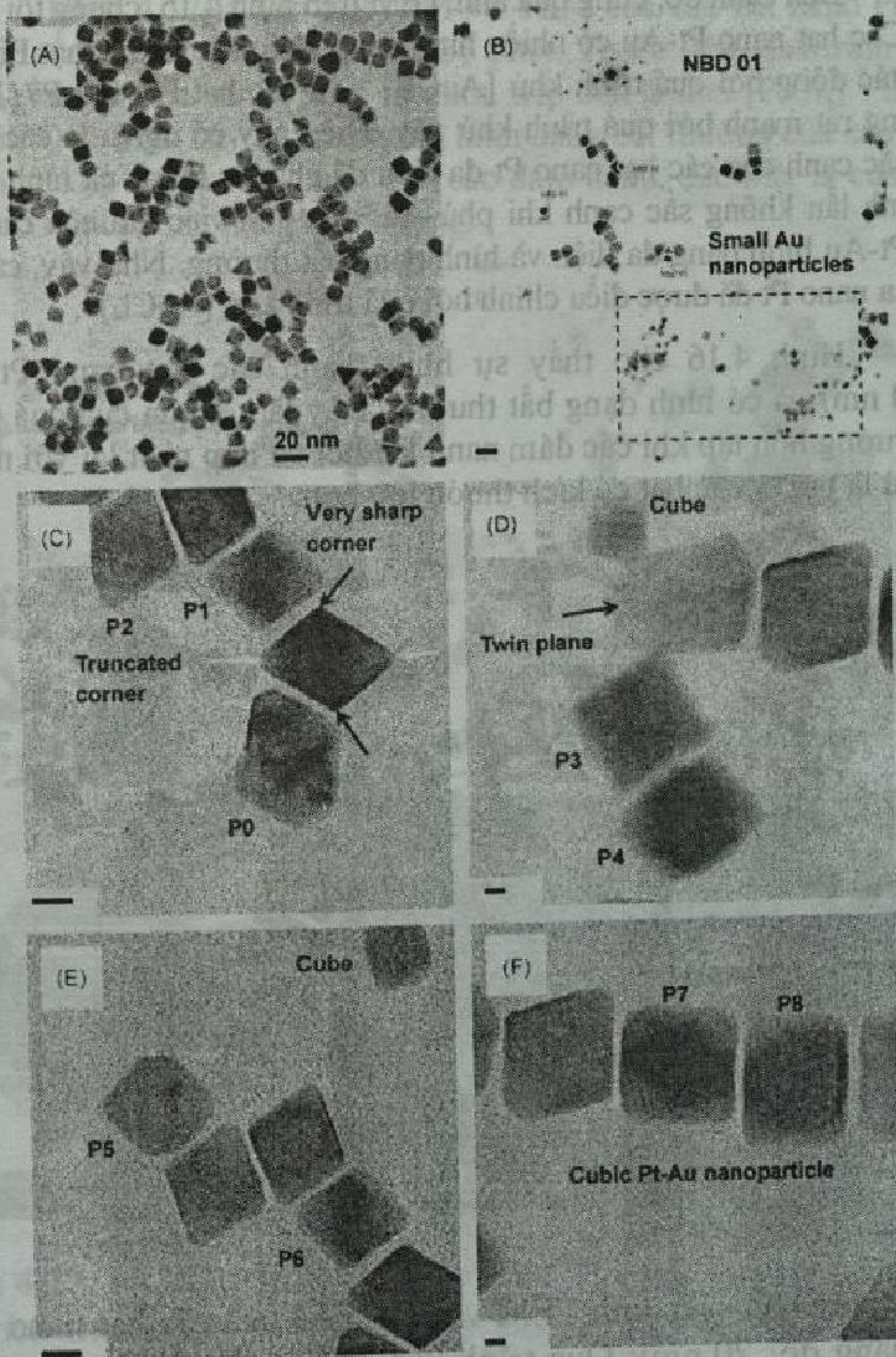
Quan sát: Lấy 30 μl dung dịch, nhỏ lên lưới đồng phủ màng các-bon: ethanol sẽ bay hơi hết ở nhiệt độ phòng trong vài giờ, để lại các hạt nano Pt-Au trên lưới.

Sản phẩm tạo thành được đem đi phân tích bằng ảnh HRTEM.

4.2.3. Kết quả và bàn luận

Hình 4.15(a) là ảnh TEM của các hạt nano đa diện tổng hợp bằng phương pháp khử polyol ở 160°C, sử dụng $AgNO_3$ như là chất kiểm soát hình dạng trong dung môi EG. Các hạt nano này có kích thước 6 - 14 nm, hình dạng đa diện có các góc cạnh sắc. Các hình dạng đa diện cụt của chúng có đặc trưng bề mặt (FCC) {100} và {111}, điển hình là: lập phương, bát diện lập phương, bát diện, và thập diện. Điều thú vị là: mỗi một hạt nano đều có các góc sắc nhọn và các góc cụt đối diện. Điều này chứng tỏ rằng quá trình tạo mầm và tăng trưởng diễn ra theo các chiều hướng đối nhau. Các hạt nano đa diện Pt được hình thành trong một quá trình tăng trưởng đồng nhất. Hơn nữa, các cấu trúc đôi và cấu trúc đa hạt cũng có thể được quan sát như trong hình 4.15(d). Vai trò của quá trình ghép đôi đã được nghiên cứu rất nhiều, đặc biệt là cơ chế tạo mầm và tăng trưởng có liên quan thế nào đến việc hình dạng cuối cùng.

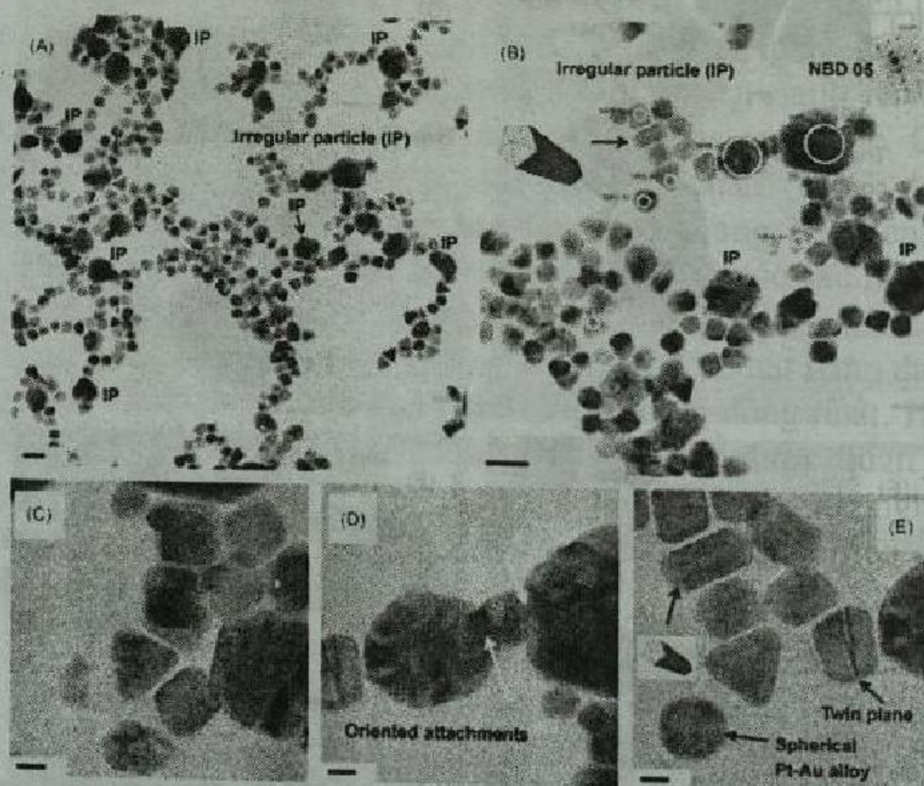
Cũng qua ảnh TEM trên hình 4.15, chúng tôi thấy các hạt nano có xu hướng kết nối lại với nhau thành chuỗi xích ngắn. Cần nhấn mạnh rằng xu hướng kết nối này cũng cho thấy hình dạng của chúng thường là các chuỗi ngắn – hay còn gọi là chuỗi nano.



Hình 4.15: (A) Ảnh TEM và HRTEM của các hạt nano Pt với kích thước 6 – 14 nm. (B)–(F) Các hạt nano Pt–Au và sự thay đổi cấu trúc của các hạt nano Pt bằng việc khử thành công $HAuCl_4$ sau khi khử H_2PtCl_6

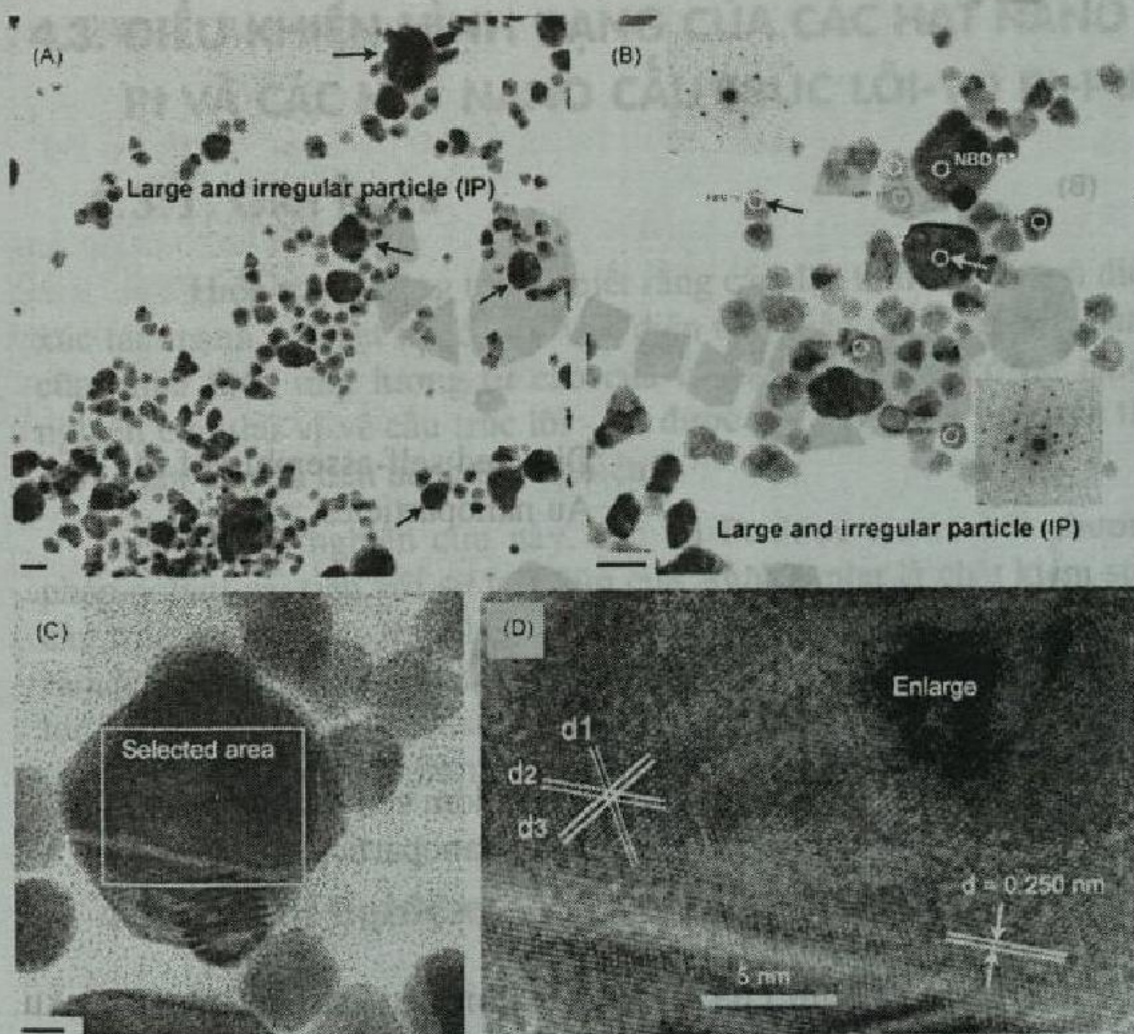
Bên cạnh đó, cũng qua ảnh TEM trên hình 4.15, chúng tôi nhận thấy: Các hạt nano Pt-Au có nhiều hình dạng khác nhau. Các hạt P0, P1, P2 bị tác động bởi quá trình khử $[AuCl_4]^{-1}$; và các hạt P0, P1, P7, P8 bị tác động rất mạnh bởi quá trình khử này. Điều này có nghĩa là các hình dạng sắc cạnh của các hạt nano Pt đa diện đã chuyển thành cả hình dạng sắc cạnh lẫn không sắc cạnh khi phủ Au, đưa đến việc tạo nên các hạt nano Pt-Au hình dạng đa diện và hình dạng bất thường. Như vậy, các bề mặt của nano Pt đã được điều chỉnh bởi quá trình khử $[AuCl_4]^{-1}$.

Hình 4.16 cho thấy sự hình thành các hạt nano Pt lớn (20-40 nm) và có hình dạng bất thường. Đây là kết quả của quá trình tăng trưởng hỗn tạp khi các đám nano kết nối và hợp nhất lại với nhau, kết quả là tạo ra các hạt có kích thước lớn hơn.



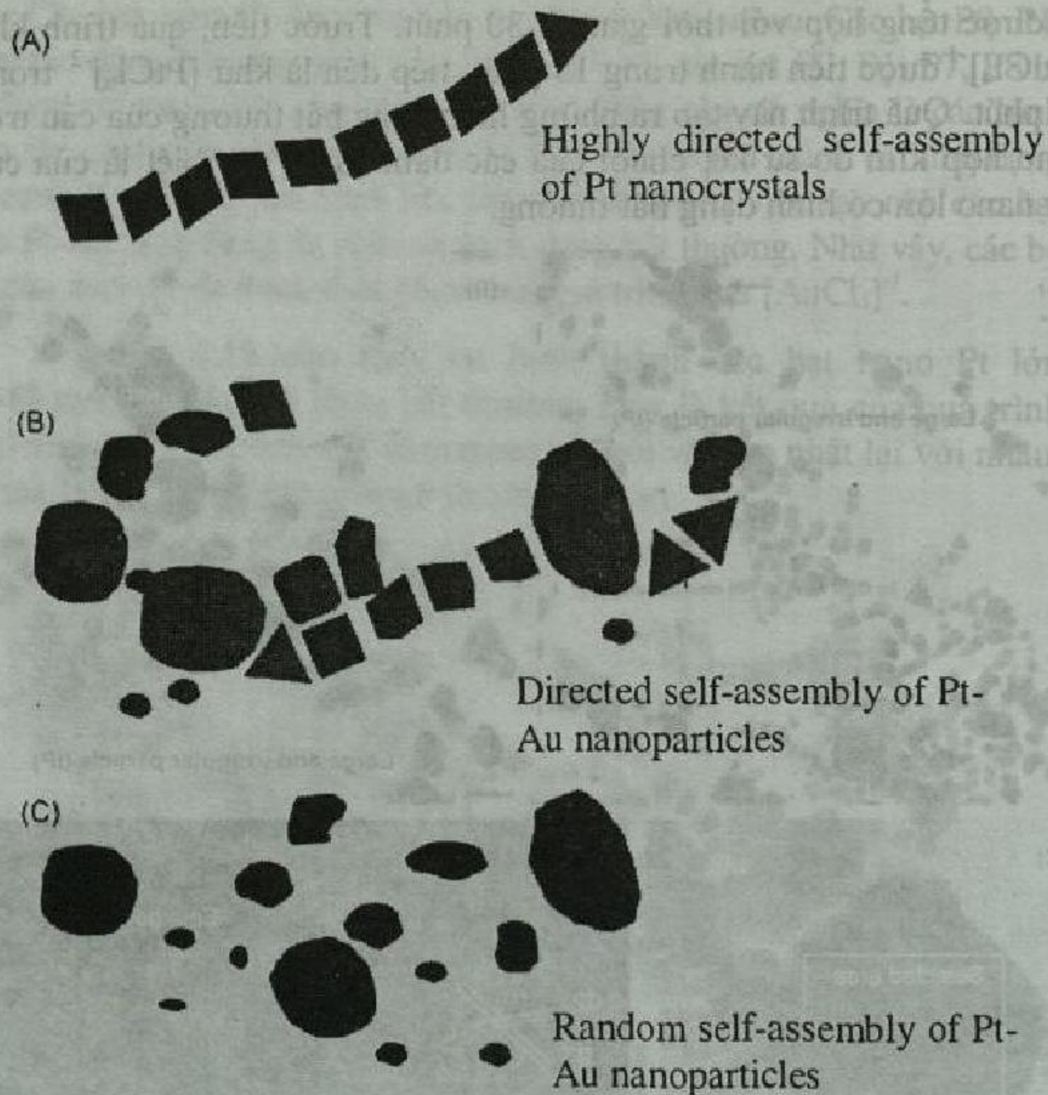
Hình 4.16: (A)–(B) Ảnh TEM và HRTEM của các hạt nano Pt–Au (thang đo: 20 nm): Quá trình khử thành công $HAuCl_4$ trong 15 phút sau khi hoàn thành quá trình khử H_2PtCl_6 sau 15 phút, (C)–(D) sự phát triển các hợp kim nano Pt-Au bằng quá trình tự sắp xếp và sự kết tập của các hạt nano khác (thang đo: 5 nm) (E) Hạt cầu nano hợp kim Pt–Au với kích thước khoảng 10 nm (thang đo: 5 nm)

Hình 4.17 là ảnh HRTEM và TEM của các hạt nano Pt-Au có được tổng hợp với thời gian là 30 phút. Trước tiên, quá trình khử $[AuCl_4]^{-1}$ được tiến hành trong 15 phút, tiếp đến là khử $[PtCl_6]^{-2}$ trong 15 phút. Quá trình này tạo ra những hình dạng bất thường của cấu trúc nano hợp kim do sự kết chuỗi của các đám nano, đặc biệt là của các hạt nano lớn có hình dạng bất thường.



Hình 4.17: (A)–(B) Ảnh TEM và HRTEM của các hạt nano Pt-Au kích thước lớn và không quy luật do quá trình tự sắp xếp ngẫu nhiên, (C)–(D) Hợp kim hạt cầu nano Pt–Au

Hình 4.18 cho thấy các xu hướng kết nối của các hạt nano Pt-Au, trong đó có khả năng các hạt nano có xu hướng kết hợp trực tiếp các mặt lại với nhau, hoặc có sự tự kết hợp trực tiếp của các hạt nano Pt với hạt nano Au, hoặc có sự kết hợp ngẫu nhiên của các hạt nano Pt–Au.



Hình 4.18: Mô hình của sự tự kết nối: (A) các hạt nano có xu hướng kết hợp trực tiếp các mặt lại với nhau; (B) Tự kết hợp trực tiếp của các hạt nano Pt–Au; (C) Sự kết hợp ngẫu nhiên của các hạt nano Pt–Au

4.2.4. Kết luận

Chúng tôi đã chế tạo thành công các hạt nano Pt-Au có hình dạng lập phương thông qua quá trình tổng hợp trong dung môi EG với chất ổn định PVP và sử dụng $AgNO_3$. Vai trò của ion Ag^+ là rất quan trọng để tạo ra các hình dạng lập phương, bát diện, thập diện của các

hạt nano Pt và nano Pt-Au. Một vấn đề quan trọng nhất trong công trình nghiên cứu này là: cơ chế tự kết nối của các hạt nano Pt và Pt-Au đã được khám phá.

4.3. ĐIỀU KHIỂN HÌNH DẠNG CỦA CÁC HẠT NANO Pt VÀ CÁC HẠT NANO CẤU TRÚC LÕI-VỎ Pt-Pd

4.3.1. Giới thiệu

Hiện nay, chúng ta đều biết rằng các đặc tính xúc tác và điện xúc tác mạnh của hạt nano nhờ vào diện tích hiệu dụng của hạt nano cũng như hiệu ứng lượng tử cao của chúng. Gần đây, có rất nhiều nghiên cứu thú vị về cấu trúc lõi - vỏ được các nhà khoa học trên thế giới quan tâm và tiến hành thử nghiệm.

Trong nghiên cứu này, các lõi Pt được tạo ra bởi phương pháp polyol cải tiến với sự trợ giúp của $AgNO_3$ như là chất kiểm soát cấu trúc. Trước tiên, thực hiện phản ứng khử H_2PtCl_6 trong EG để tạo ra các lõi Pt. Sau đó, thực hiện phản ứng khử Na_2PdCl_4 trong EG để tạo lớp vỏ Pd. Phương pháp chụp ảnh TEM và HRTEM của các cấu trúc lõi - vỏ này được dùng để nghiên cứu về mô hình phát triển của lớp vỏ Pd trên Pt.

4.3.2. Thí nghiệm

4.3.2.1. Hóa chất

Hóa chất được sử dụng để điều chế bao gồm: PVP (có nồng độ là 0,375 M); $AgNO_3$ (0,04 M); Na_2PdCl_4, H_2PtCl_6 (0,0625 M); EG, ethanol, axêtôn, hexane, nước đã được ion hóa.

4.3.2.2. Kiểm soát hình dạng của nano Pt

Để chế tạo các hạt nano Pt, chúng tôi tiến hành thí nghiệm bằng cách: Sử dụng hỗn hợp 3 ml EG và 0,5 ml $AgNO_3$ trộn trong ống nghiệm, sau đó hỗn hợp được đun nóng ở 160^oC trong 15 phút, khí trơ Argon được sục vào dung dịch trong ống nghiệm trong 20 phút trước khi tổng hợp. Dung dịch được khuấy đều trong 2 giờ trong điều kiện

áp suất của khí trơ Argon. Tiếp đến, lấy 30 µl H_2PtCl_6 cho vào dung dịch ở 160°C, sau đó cho từ từ 60 µl PVP vào trong ống nghiệm và lắc đều (khoảng 15 phút) cho tới khi dùng hết 1,5 ml H_2PtCl_6. Phản ứng khử H_2PtCl_6 xảy ra đồng thời, quan sát hiện tượng ta thu được dung dịch chuyển sang màu nâu thẫm, có chứa các hạt nano Pt có hình dạng là đa diện.

4.3.2.3. Khống chế hình dạng cấu trúc nano lõi Pt vỏ Pd

Cho tiếp 0,5 ml $AgNO_3$ (0,04 M) và 3 ml EG vào trong ống nghiệm đã có dung dịch Pt nói trên, đun nóng ở nhiệt độ 160°C trong 15 phút. Sau đó, cho tiếp vào 30 µl Na_2PdCl_4 (0,0625 M); rồi lại cho tiếp 60µl PVP (0,375 M) cho đến khi chúng phản ứng hoàn toàn. Dung dịch thu được lại được lắc đều trong 15 phút nhằm mục đích thúc đẩy quá trình hình thành các cấu trúc nano lõi Pt vỏ Pd.

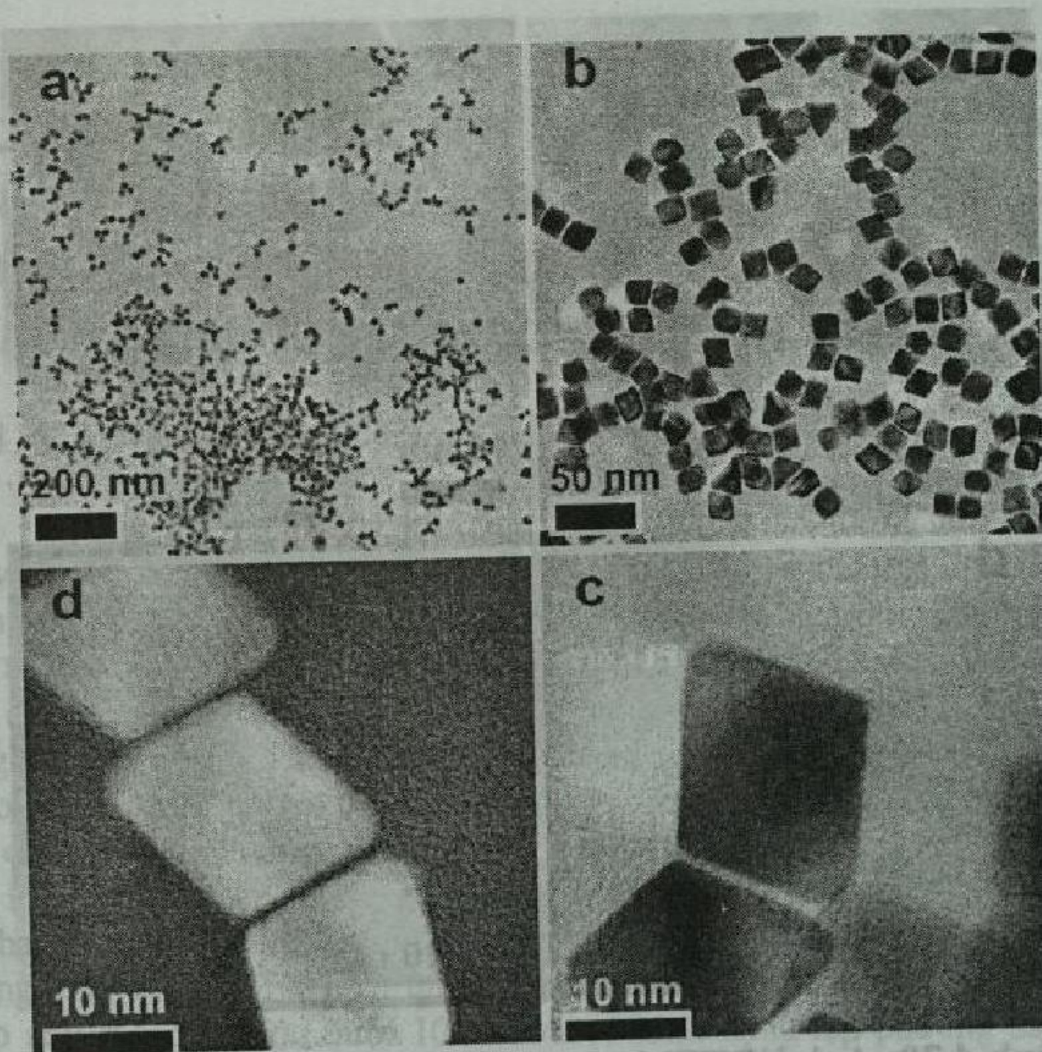
4.3.2.4. Các đặc trưng

Các đặc trưng về hình thái, cấu trúc và mô hình phát triển của các hạt nano cấu trúc lõi - vỏ (Pt-Pd) được kiểm tra bằng ảnh hiển vi điện tử truyền qua TEM và HRTEM.

4.3.3. Kết quả

a. Kích thước và hình dạng của nano Pt

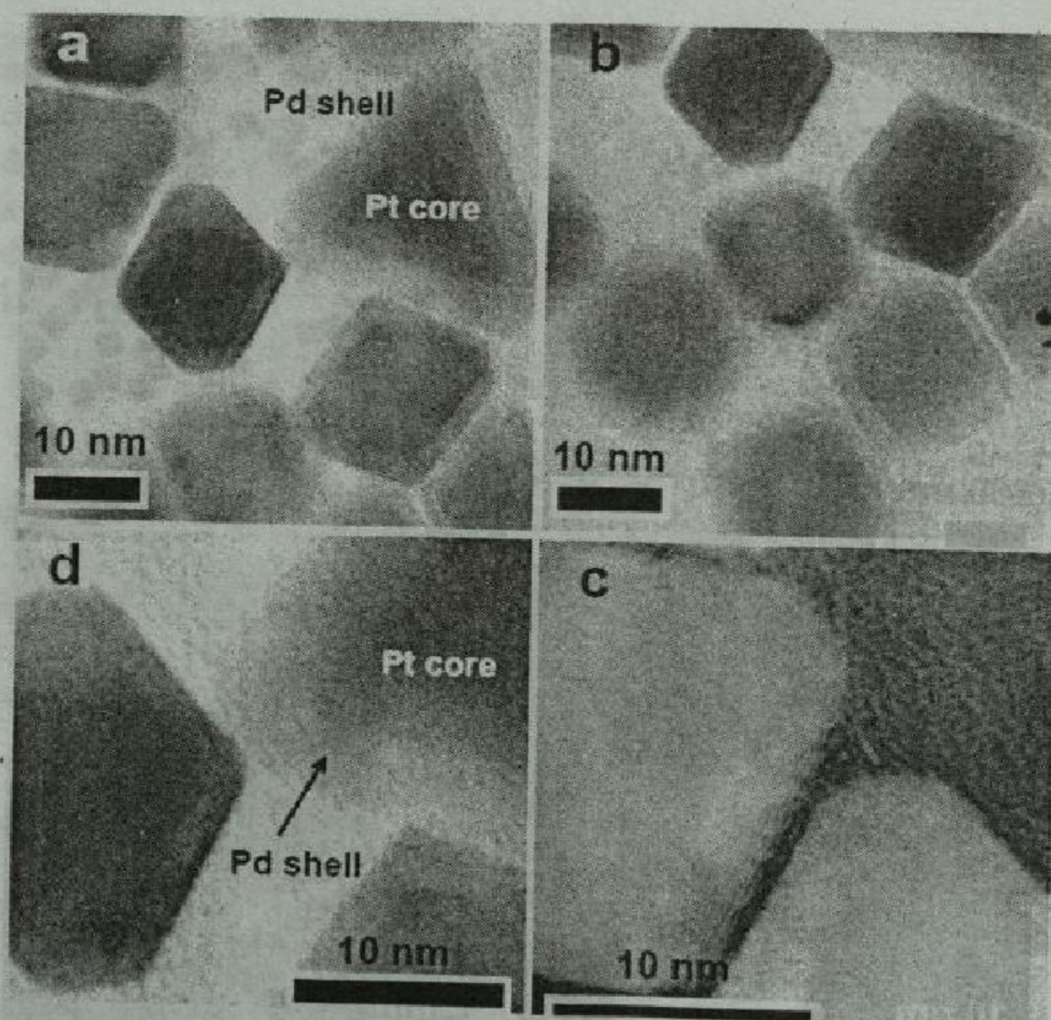
Hình 4.19 là ảnh TEM của nano Pt có hình dạng đa diện với kích thước 8 - 18 nm được chế tạo bằng phương pháp polyol ở điều kiện 160°C, có sử dụng PVP và sử dụng $AgNO_3$ như là hóa chất để điều khiển cấu trúc của hạt. Dựa vào kết quả ảnh TEM và HRTEM này, chúng tôi nhận thấy có trên 95% các hạt nano có hình dạng chính: lập phương, bát diện, và tứ diện. Rõ ràng, $AgNO_3$ ảnh hưởng đến quá trình hình dạng cuối cùng của các hạt nano. Chúng ta cũng có thể thấy, hình dạng các đa diện nano Pt này có các góc và cạnh sắc, rõ ràng.



Hình 4.19: Ảnh TEM và HRTEM của các hạt nano Pt ở các giai đoạn (a) 200 nm, (b) 50 nm, (c) – (d) 10 nm

b. Kích thước và hình dạng của cấu trúc nano lõi Pt vỏ Pd

Hiện nay, việc kiểm soát kích thước của các nano hợp kim là rất khó khăn. Sự tiếp xúc bề mặt giữa các hạt nano có kích thước khác nhau sẽ dẫn đến việc hình thành các hạt nano có kích thước lớn và hình dạng bất thường. Hình 4.20 là ảnh HRTEM của các hạt nano lưỡng kim Pt-Pd có kích thước 16 - 25 nm. Hầu hết các hạt nano Pt-Pd đều có dạng đa diện.



Hình 4.20: Ảnh HRTEM của các hạt nano lõi - vỏ Pt-Pd. Hình thái đa diện với các góc cụt và các bề mặt được quan sát

Nhìn chung, các mô hình tăng trưởng FM (Frank-van-der-Merwe) hay còn gọi là mô hình "tăng trưởng lớp", ở đó các nguyên tử sẽ sắp xếp thành các lớp nguyên tử chồng lên nhau; mô hình VW (Volmer- Weber) hay còn gọi là mô hình "tăng trưởng ốc đảo" và SK (Stranski-Krastanov) hay còn gọi là mô hình "tăng trưởng lớp - ốc đảo", ở đó các nguyên tử sẽ sắp xếp thành năm đến sáu lớp, sau đó chúng sẽ chuyển từ tăng trưởng hai chiều sang ba chiều. Các mô hình kể trên đều giải thích cho sự hình thành các cấu trúc nano Pt-Pd. Tuy nhiên, những thay đổi quan trong về cấu trúc của lõi Pt lại không quan sát được. Từ đó, chúng tôi nhận thấy một vấn đề là phải cải tiến và thay đổi nhiều yếu tố (hóa chất, thời gian và nhiệt độ phản ứng...), mới có thể kiểm soát được kích thước và hình dạng của các lớp vỏ và lõi của các nano hợp kim.

4.4 CÁC HÌNH DẠNG LẬP PHƯƠNG VÀ BÁT DIỆN SẮC CẠNH CỦA CÁC HẠT NANO PT DO PVP ỔN ĐỊNH VÀ ĐƯỢC TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP KHỬ TRONG ETHYLENE GLYCOL: QUÁ TRÌNH TẠO MẦM, TĂNG TRƯỞNG VÀ CƠ CHẾ HÌNH THÀNH

4.4.1. Giới thiệu

Các hạt nano của kim loại quý có một số lượng lớn các nguyên tử ở bề mặt, ở các góc và cạnh – là đối tượng của nghiên cứu lý thuyết và ứng dụng thực tiễn. Vì tỉ số điện tích hiệu dụng bề mặt trên thể tích lớn và có hiệu ứng lượng tử rất cao nên các hạt nano kim loại được sử dụng như là những chất xúc tác rất hiệu quả trong các công nghệ pin nhiên liệu để tạo các phản ứng xúc tác. Tuy nhiên, phương pháp khử polyol thực sự là một phương pháp hữu hiệu để tổng hợp các hạt nano Pt đơn và song kim, bằng cách khử các chất ổn định kim loại quý trong ethylene glycol (EG) hoặc ethanol. Thông thường, các hạt nano Pt với kích thước dưới 10 nm và có hình dạng sắc cạnh là những chất xúc tác rất hiệu quả. Tuy nhiên, việc khống chế các hạt nano này ở kích thước dưới 10 nm và có hình dạng lập phương sắc cạnh là một việc rất khó khăn.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi chọn một số các loại polymer phủ ngoài và các điều kiện phản ứng khử để có thể kiểm soát kích thước và hình dạng của các hạt nano. Chúng tôi đã tổng hợp thành công các hạt nano Pt có kích thước và hình dạng tốt bằng phương pháp khử với sự trợ giúp của cation Ag^+ và sử dụng các tỷ lệ khác nhau giữa $AgNO_3$ và H_2PtCl_6. Kích thước và hình dạng của các hạt nano Pt phụ thuộc vào các điều kiện phản ứng nhanh hay chậm: các hạt nano tinh thể có thể có hình dạng lập phương hoặc bát diện sắc cạnh trong vòng 15 phút, hoặc chúng cũng có thể chuyển từ hình dạng lập phương và bát diện sang hình dạng hình cầu trong nhiều giờ. Chỉ có một số ít các cation Ag^+ có vai trò quyết định kích thước và hình dạng của các hạt nano. Với một lượng nhỏ $AgNO_3$ đã đưa đến việc hình thành các hạt nano hình dạng lập phương, bát diện, bát diện lập phương, và tứ diện với các góc và cạnh sắc. Hơn nữa, chúng tôi cũng

thấy rằng các hạt nano Pt hình thành trong hai hình dạng chính: lập phương và bát diện. Cuối cùng, chúng tôi cũng thấy rằng các hạt nano Pt tập hợp lại thành nhóm là do sự hợp nhất của các hạt nano Pt ban đầu theo những định hướng khác nhau của quá trình tạo mầm và tăng trưởng.

4.4.1. Thí nghiệm

4.4.1.1. Hóa chất

Bảng 4.3: Các hóa chất dùng trong thí nghiệm

Tên hóa chất	Thể tích	Nồng độ
PVP	100 ml	0,375 M
$HAuCl_4$	1,5 ml	0,0625 M
H_2PtCl_6	10 ml	0,0625 M
EG	2,5 ml	
$AgNO_3$	100 ml	0,0002; 0,002; 0,02; 0,04 và 0,06 M.
Ethanol		
Axêtôn		
Hexane		
Nước cất và nước đã ion hóa	100/ 300 ml	

4.4.2.2. Quy trình

Bước 1: Cho 2,5 ml EG vào ống nghiệm và khuấy đều với tốc độ 5000 vòng/phút trong 5 phút để tạo tính đồng nhất. Tiếp tục khuấy với tốc độ và thời gian như trên nhưng ở nhiệt độ 160°C.

Bước 2: Cho 0,5 ml $AgNO_3$ (0,002 M) vào và quay 3000 vòng/phút trong 1 giờ ở nhiệt độ 160°C.

Bước 3: Cứ mỗi một phút cho vào một lượng nhỏ H_2PtCl_6 + một lượng nhỏ PVP sao cho lượng PVP lúc nào cũng gấp đôi lượng H_2PtCl_6; cứ tiếp tục làm như vậy cho đến khi sử dụng hết 1,5 ml

H_2PtCl_6 (và 3 ml PVP tương đương). Điều quan trọng là: duy trì được tỷ lệ mol của PVP/Pt sao cho ở mức 12:1.

Bước 4: Dung dịch thu được đem quay trên nhiệt độ 160°C trong 2 giờ để hoàn tất phản ứng khử. Các nguyên tử Pt sẽ được hình thành qua quá trình khử $[PtCl_6]^{-2}$ với EG. Màu của dung dịch sẽ chuyển thành nâu thẫm - dấu hiệu cho biết các hạt nano Pt được phủ PVP đã được hình thành trong dung môi dư EG.

Bước 5: Quay ly tâm dung dịch thành phẩm 5000 vòng/phút trong 15 phút (dùng máy ly tâm Sigma 3K30C-Kubota). Sau đó, dùng axêtôn để tách và rửa sạch chất thu được.

Bước 6: Tiếp tục quay ly tâm chất thu được 3000 vòng/phút trong 5 phút. Lấy chất thu được rửa sạch trong 3 ml ethanol có siêu âm trong 15 phút để tạo ra dung dịch Pt (dùng máy siêu âm 200 W-200 kHz). Sử dung siêu âm để thúc đẩy quá trình tạo ra các hạt nano Pt.

Bước 7: Dùng 9 ml hexane cho vào dung dịch Pt và quay ly tâm 3000 vòng/phút trong 5 phút. Lấy ra chất lắng và tiếp tục rửa sạch và hòa tan vào trong 3 ml ethanol.

Bước 8: Nhỏ các giọt dung dịch Pt lên trên lưới đồng có phủ màng các-bon, làm khô trong 6 giờ.

4.4.3. Kết quả

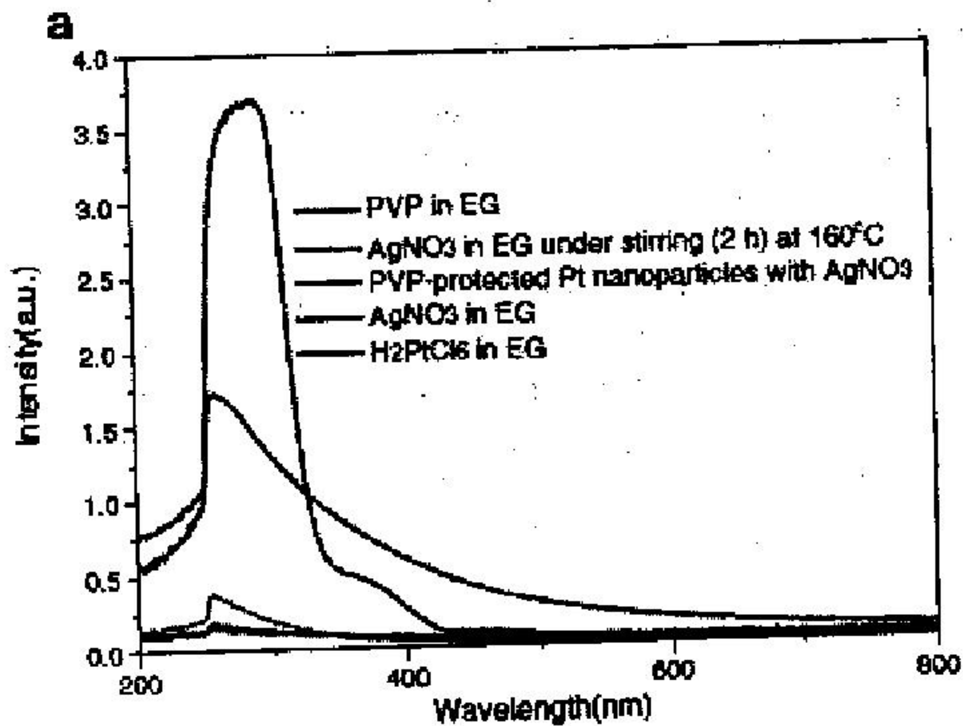
4.4.3.1. Phổ UV-Vis và giản đồ XRD của các hạt nano Pt

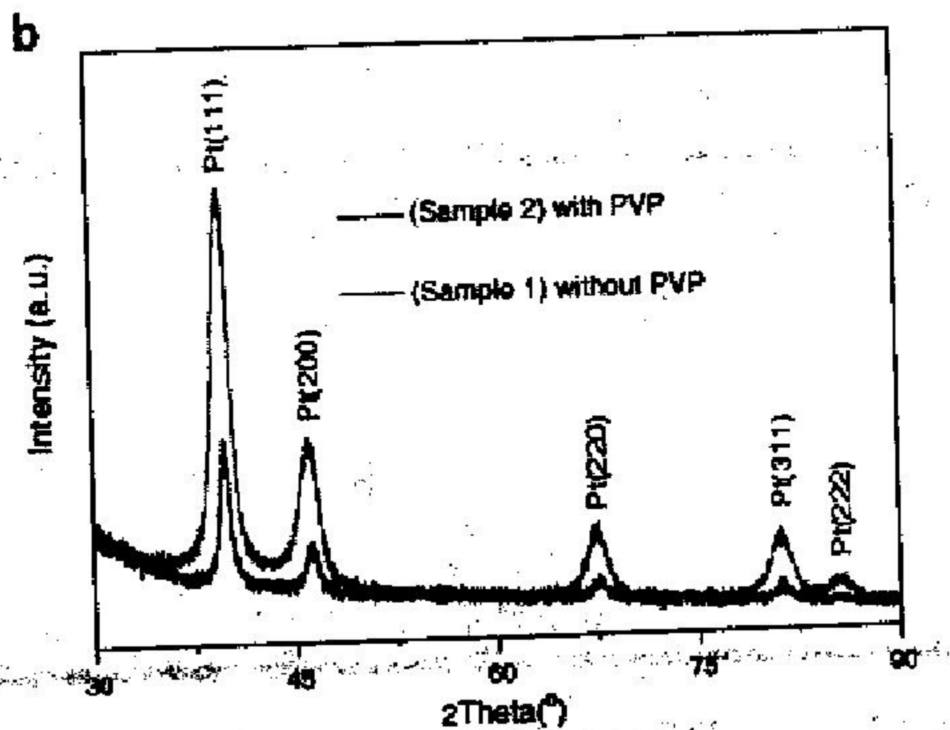
Dùng 3 ml ethanol và 30 µl H_2PtCl_6 (0,0625 M) và 30 µl dung dịch Pt thành phẩm nói trên để đo phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu nano Pt mà không cần đến việc quay ly tâm. Trong hình 4.21a là so sánh phổ hấp thụ của các dung dịch PVP, $AgNO_3$, H_2PtCl_6 trong EG, và Pt được bảo vệ bởi PVP. Chúng tôi quan sát và nhận thấy các đỉnh phổ trong khoảng trung tâm: ~ 252-259 nm nhờ có sự chuyển dịch của các ion $[PtCl_6]^{-2}$.

Hình 4.21b là giản đồ XRD của các hạt nano Pt: S1 là mẫu Pt tinh khiết trước khi xử lý nhiệt và S2 là Pt đã được bảo vệ bởi PVP và được xử lý nhiệt. Kết quả cho thấy, các hạt nano kết tinh theo mạng

lập phương tâm diện (FCC). Các đỉnh phổ đặc trưng của chúng bao gồm đỉnh (111), (200), (220), (311), và (222), tương ứng với góc nhiễu xạ 2θ với các giá trị là 39,52°, 45,96°, 67,40°, 81,10°, và 85,58°. Nhìn chung, hai giản đồ XRD này có hình dạng tương tự nhau.

Kích thước hạt có thể dễ dàng suy ra từ công thức Scherrer, ở đó với mặt mạng (220), ta có thể suy ra kích thước hạt trung bình vào khoảng 8 nm.

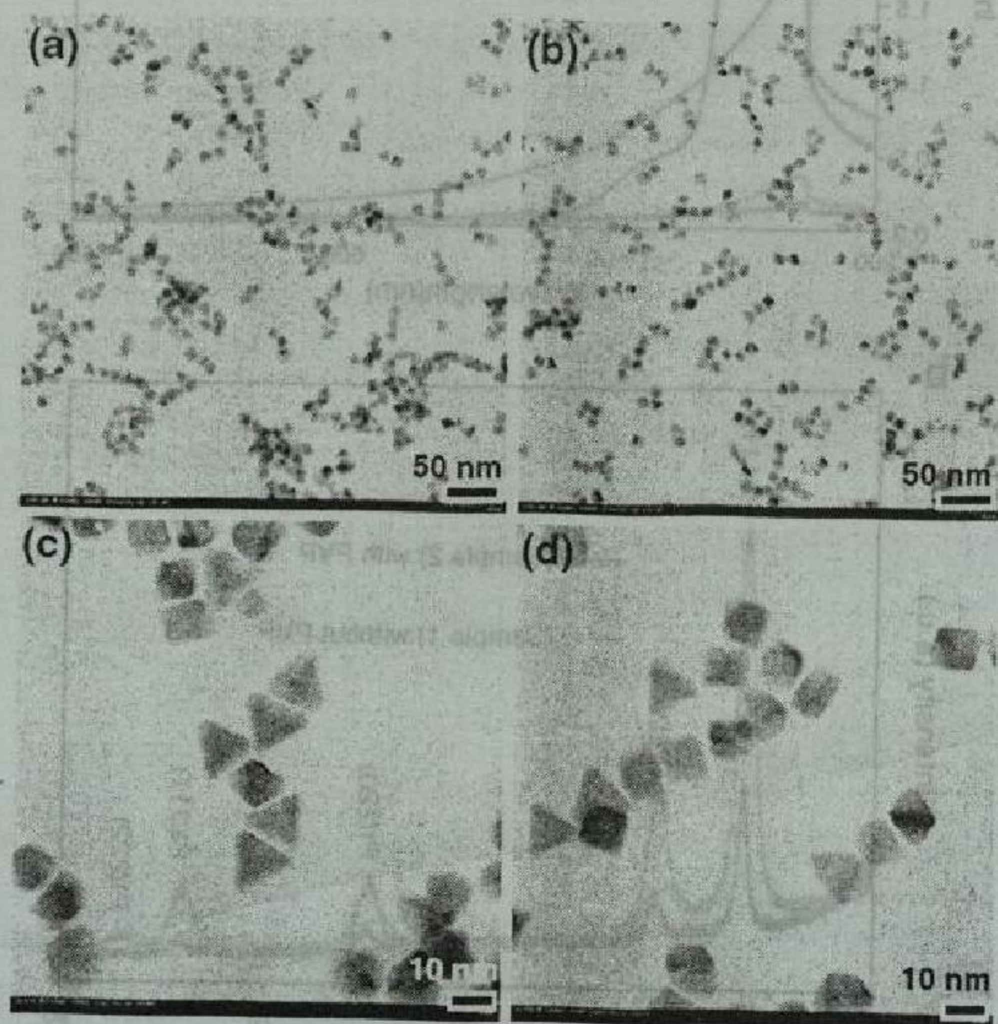




Hình 4.21: (a) Phổ UV-Vis của PVP, $AgNO_3$, H_2PtCl_6 trong EG, và Pt được bảo vệ bởi PVP (b) Giản đồ XRD của các hạt nano Pt: S1 là mẫu Pt tinh khiết trước khi xử lý nhiệt và S2 là Pt đã được bảo vệ bởi PVP và được xử lý nhiệt

4.4.3.2. Ảnh hưởng của $AgNO_3$ và xử lý nhiệt lên kích thước và hình dạng của các hạt nano Pt

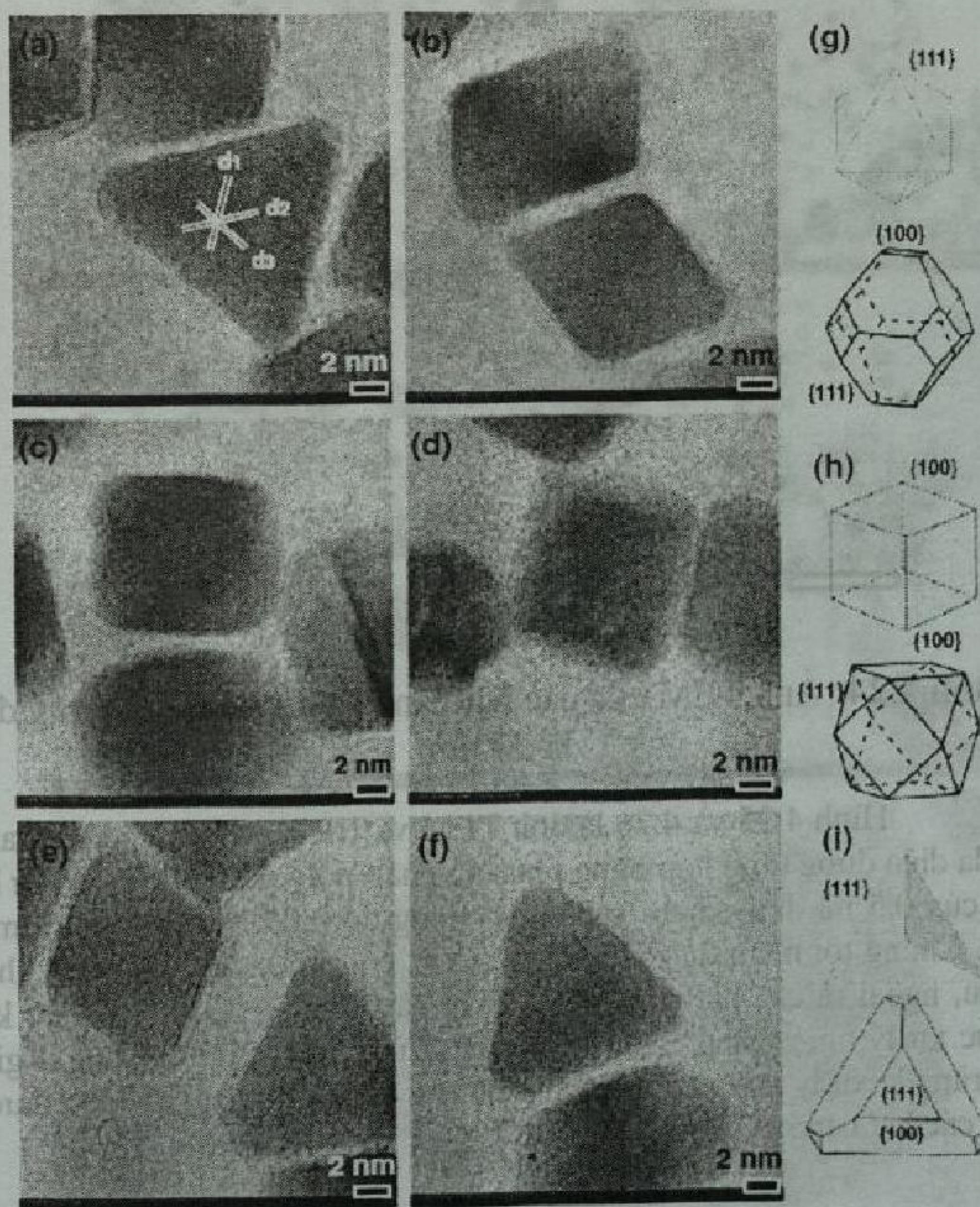
Hình 4.22 và 4.23 biểu diễn các nano Pt đa diện có kích thước 7 - 15 nm, hình dạng và kích thước của chúng được điều khiển bằng cách thêm vào các chất như PVP, H_2PtCl_6 với tỉ lệ về thể tích là 12:1. Ngoài ra, có sự xuất hiện của các hình dạng lập phương, bát diện và tứ diện với thời gian khử H_2PtCl_6 ngắn, đồng thời điều khiển được sự phát triển của chúng theo các mặt mạng (100) và (111). Đây là những mặt mạng ứng dụng rất tốt trong các phản ứng xúc tác.



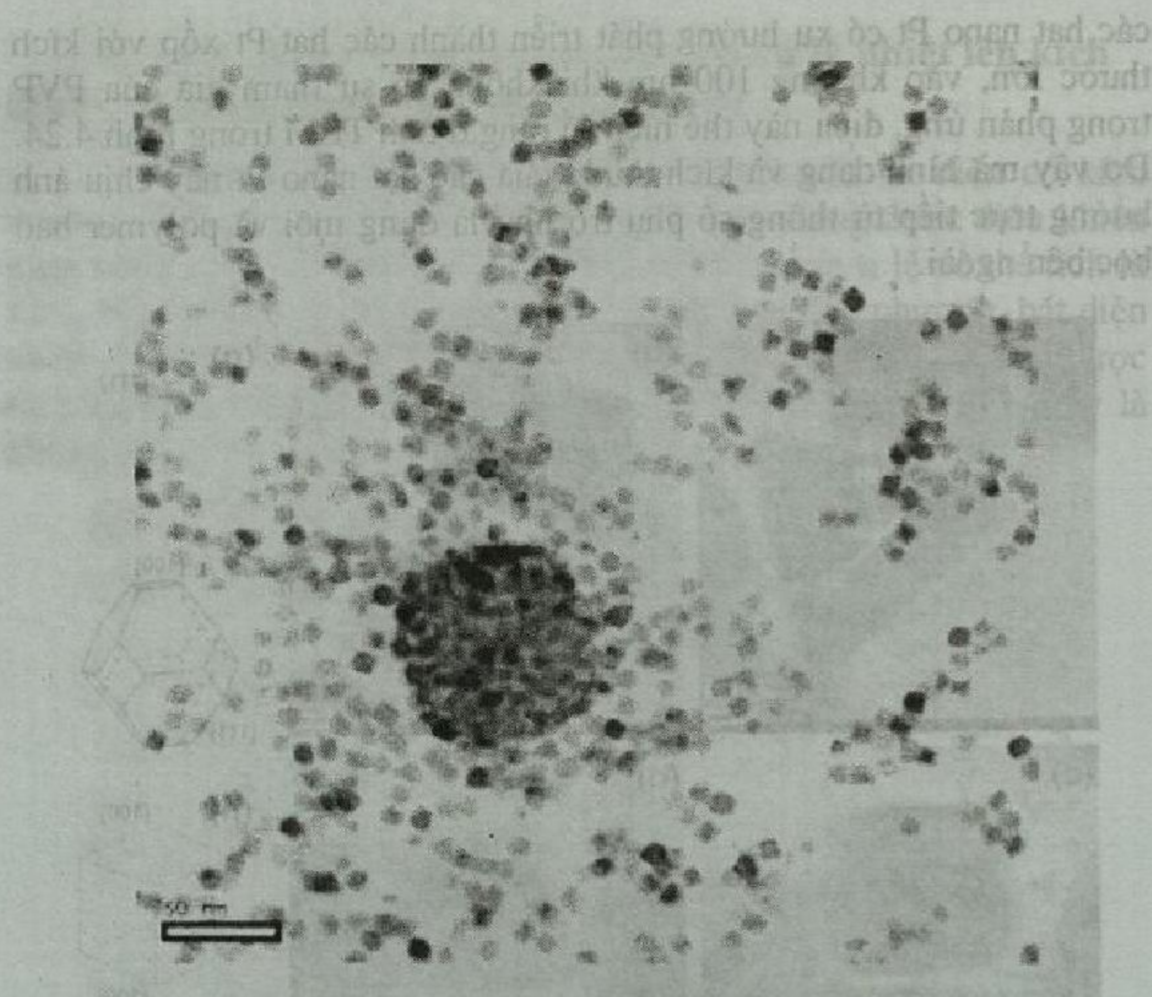
Hình 4.22: Ảnh TEM và HRTEM của các hạt nano Pt đa diện với thang đo: (a– b) 50 nm, (c– d)10 nm

Hình 4.23a cho chúng ta thấy khoảng cách giữa các vân mạng vào khoảng 0,19 nm theo hướng của mặt mạng (111). Ngoài ra,

các hạt nano Pt có xu hướng phát triển thành các hạt Pt xốp với kích thước lớn, vào khoảng 100 nm khi không có sự tham gia của PVP trong phản ứng, điều này thể hiện rõ ràng ở ảnh TEM trong hình 4.24. Do vậy mà hình dạng và kích thước của các hạt nano Pt này chịu ảnh hưởng trực tiếp từ thông số phụ trợ như là dung môi và polymer bao bọc bên ngoài.

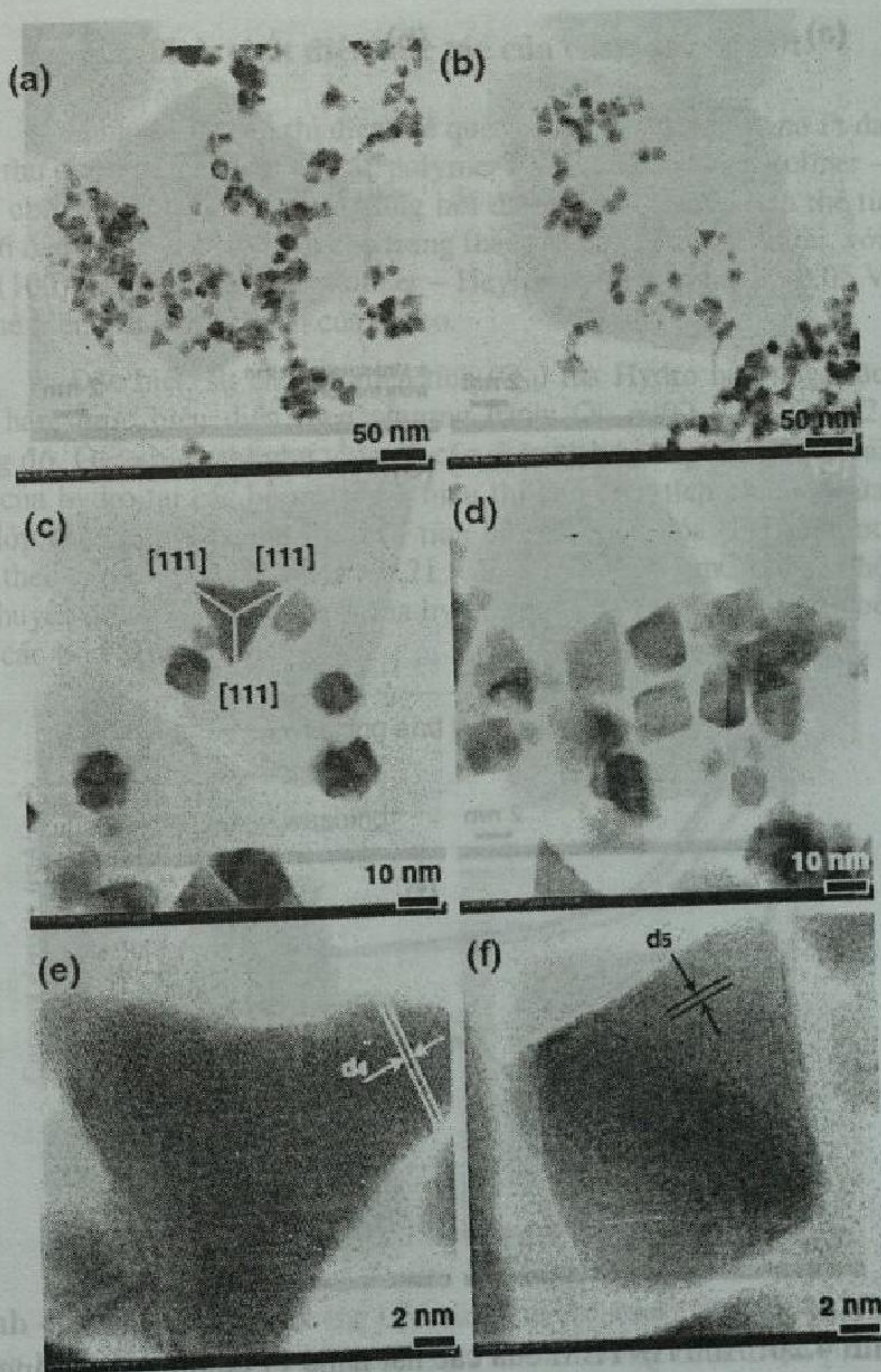


Hình 4.23: Ảnh HRTEM của các hạt nano Pt đa diện với các thang đo: (a – f) 2 nm, (g– i) là mô hình của khối bát diện, lập phương và tứ diện nano Pt và bát diện chóp cụt, tứ diện

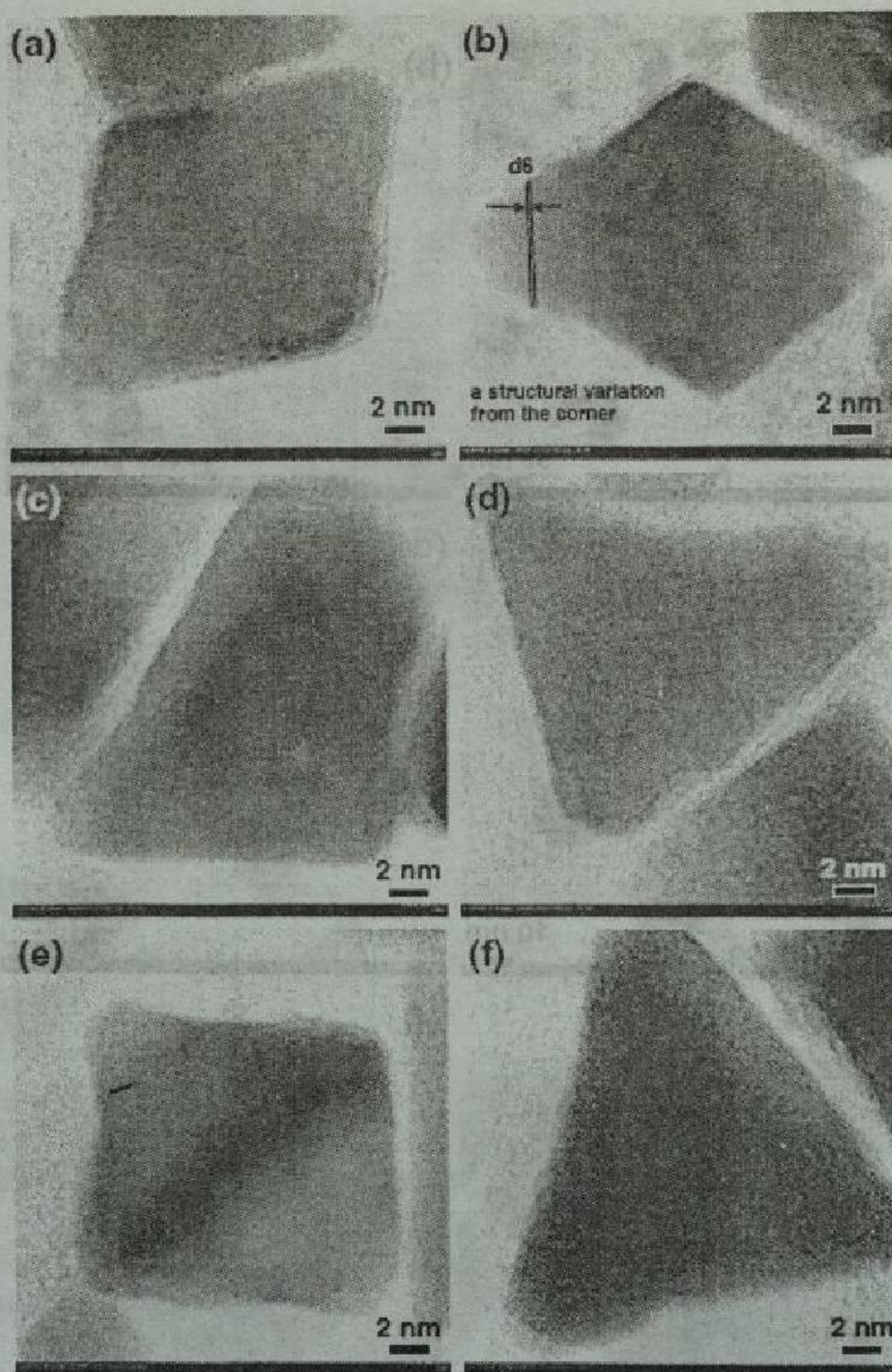


Hình 4.24: Ảnh TEM của các hạt nano Pt đa diện với thang đo là 50 nm

Hình 4.25 và 4.26 là ảnh TEM và HRTEM của các hạt nano Pt đa diện được tổng hợp bằng phương pháp polyol ở 160°C, với sự hỗ trợ của 0,5 ml dung dịch $AgNO_3$ có nồng độ 0,04 M trong dung môi EG. Chúng tôi nhận thấy các hạt nano Pt có rất nhiều hình dạng khác nhau, ngoài ra các hạt nano Pt đa diện này sẽ phát triển quá mức khi được xử lý nhiệt bằng cách đem mẫu đi ủ nhiệt ở 300°C trong 4 giờ. Rõ ràng là xử lý nhiệt cũng có ảnh hưởng đến hình dạng và kích thước của các hạt nano này.



Hình 4.25: Ảnh TEM và HRTEM của các hạt nano Pt đa diện với thang đo: (a–b) 50 nm, (c–d) 10 nm, và (e–f) 2 nm

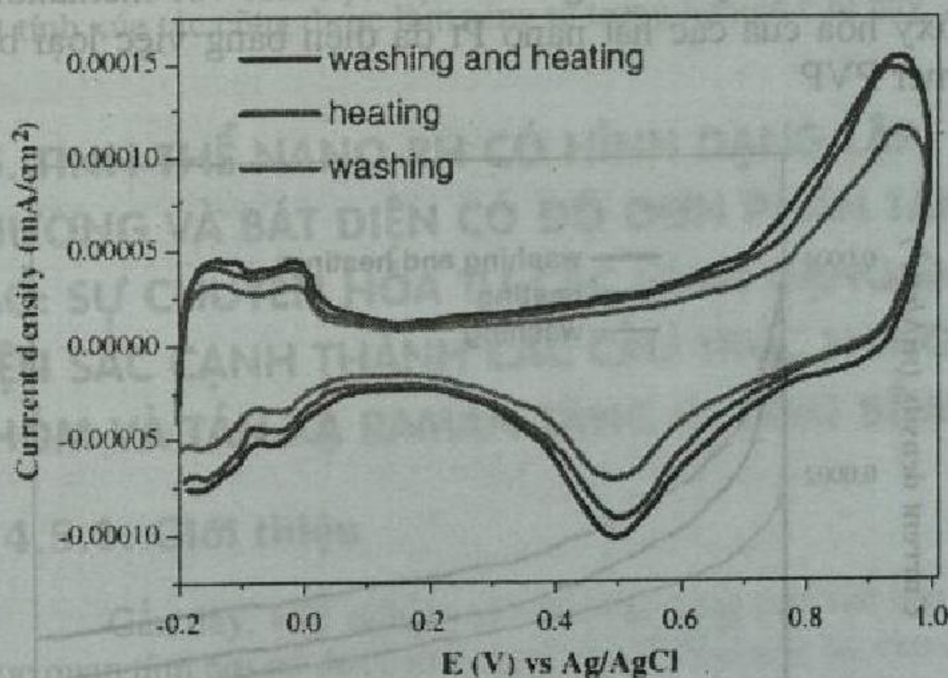


Hình 4.26: Ảnh HRTEM của các hạt nano Pt đa diện với thang đo 2 nm

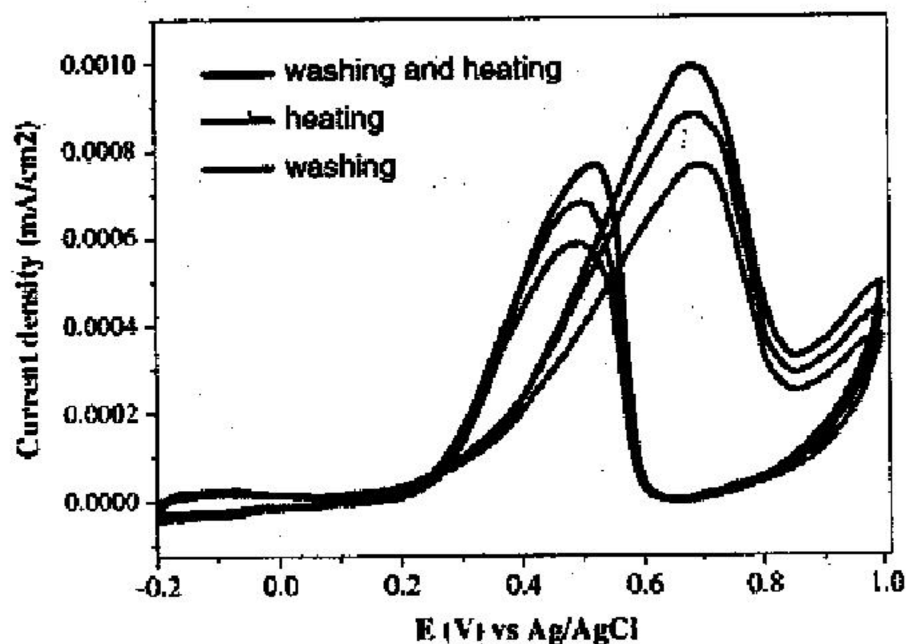
4.4.3.3. Tính chất điện xúc tác của các hạt nano Pt

Hình 4.27 là đồ thị điện thế quét vòng của các hạt nano Pt đa diện thu được từ việc loại bỏ các polymer PVP. Theo cơ chế Volmer – Tafe cho mặt (110) của Pt thì dòng hồi đáp trong khoảng điện thế từ 0,046 đến 0,112 V biểu hiện cho trạng thái yếu của hydro. Trái lại, với mặt (100) của Pt với cơ chế Volmer – Heyrovsky ở điện thế là -0,05 V thì thể hiện trạng thái mạnh của hydro.

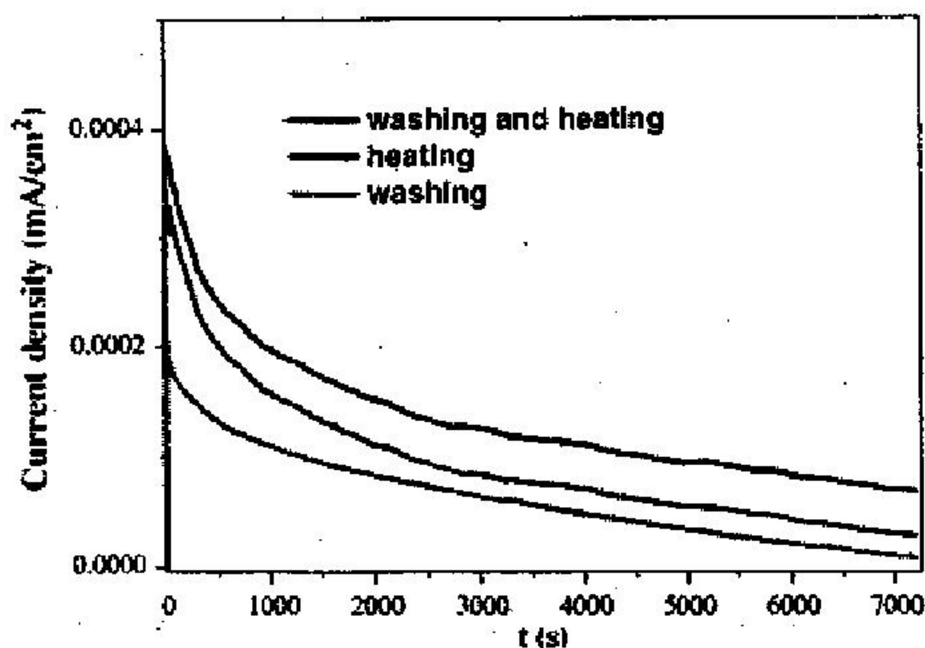
Đặc biệt, sự chuyển điện tích (Q_H) mà Hydro hấp thụ hoặc giải hấp được biểu diễn theo phương trình: $Q_H = (Q_{Total} - Q_{DL})/2$, trong đó, Q_{Total} biểu thị cho tổng số các điện tích bị hấp thụ hoặc giải hấp của hydro tại các bề mặt, Q_{DL} biểu thị cho điện tích chứa ở giữa hai lớp điện dung. Ngoài ra, diện tích bề mặt điện hóa (ECA) được tính theo công thức: $ECA = Q_H/(0,21 \times L_{Pt})$, ở đó 0,21 ($mC/cm^2$) là hệ số chuyển đổi cho mỗi đơn lớp của hydro, còn L_{Pt} là tải xúc tác trên bề mặt các-bon (m_g/cm^2).



Hình 4.27: Giản đồ quét thế CV của các hạt nano Pt đa diện thu được bằng việc loại bỏ các polymer PVP. Dung dịch điện phân là 0,1 M $HClO_4$, tốc độ quét là 50 mV/s



Hình 4.28: Thế quét vòng cho điện cực đối với methanol điện cực ôxy hóa của các hạt nano Pt đa diện bằng việc loại bỏ các polymer PVP



Hình 4.29: Dữ liệu Chronoamperometry của các hạt nano Pt đa diện thu được bằng việc loại bỏ các polymer PVP

Các hình 4.27, 4.28 và 4.29, chúng tôi nhận thấy rằng: việc loại bỏ PVP từ bề mặt các hạt nano Pt bằng cách rửa sạch và xử lý nhiệt là một bước quan trọng trong hoạt tính xúc tác cũng như tính chất xúc tác của vật liệu nano Pt này. Thêm vào đó, polymer PVP được nghiên cứu một cách khá chi tiết và nhận thấy nó giúp bảo vệ các hạt nano Pt cho các phản ứng hydro hóa khi nhiệt độ ôxy cao và nhận thấy loại bỏ hoàn toàn PVP khi ủ trong không khí ở nhiệt độ từ 623 – 723 K.

4.4.4. Kết luận

Các hạt nano Pt với hình dạng đa diện được chế tạo thành công và có giá trị khả quan trong ứng dụng xúc tác với methanol. Các kết quả điện hóa cho thấy các hạt nano Pt đa diện cho hiệu suất xúc tác vượt trội. Ngoài ra, trong nghiên cứu này, lần đầu tiên loại bỏ PVP bằng cách sử dụng hỗn hợp ethanol và n-hexane và cho hiệu quả khá tốt. Sự khác nhau về hình thái của hạt nano Pt dẫn đến sự thay đổi hoạt tính xúc tác cũng được làm sáng tỏ trong nghiên cứu này.

4.5. TINH THỂ NANO RH CÓ HÌNH DẠNG LẬP PHƯƠNG VÀ BÁT DIỆN CÓ ĐỘ ĐƠN PHÂN TÁN CAO: SỰ CHUYỂN HÓA TỪ CÁC HÌNH DẠNG ĐA DIỆN SẮC CẠNH THÀNH CÁC CẤU TRÚC NANO NHÓM VÀ TÁN XẠ RAMAN TĂNG CƯỜNG BỀ MẶT

4.5.1. Giới thiệu

Gần đây, việc nghiên cứu và ứng dụng tinh thể nano Rh rất được quan tâm bởi nó được ứng dụng như là chất xúc tác cho các phản ứng hydro hóa, đặc biệt là trong olefin, alkyn, benzen, etylen,... Chính vì vậy, việc khống chế kích thước và hình dạng của các hạt nano Rh là một trong những nghiên cứu đầy thú vị và triển vọng ngày nay. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp tinh thể nano Rh có định dạng lập phương và bát diện bằng phương pháp polyol, có dùng $AgNO_3$ và $RhCl_3$.

4.5.2. Thí nghiệm

4.5.2.1. Hóa chất

Bảng 4.4: Các hóa chất dùng trong thí nghiệm

Tên hóa chất	Thể tích	Nồng độ
PVP	100 ml	0,375 M
$HAuCl_4$	1,5 ml	0,0625 M
H_2PtCl_6	10 ml	0,0625 M
EG	2,5 ml	
$AgNO_3$	100 ml	0,0002; 0,002; 0,02; 0,04 và 0,06 M.
Ethanol		
Axêtôn		
Hexane		
Nước cất và nước đã ion hóa	100 ml/ 300 ml	
$RhCl_3.xH_2O$		

4.5.2.2. Quy trình

+ Bước thứ nhất: Lấy 2,5 ml dung dịch EG khuấy đều với tốc độ 5000 vòng/phút trong thời gian 5 phút.

+ Bước thứ hai: Đưa 2,5 ml EG này vào trong một ống nghiệm và tiếp tục khuấy đều với tốc độ như trên trong 5 phút ở nhiệt độ 160°C.

+ Bước thứ ba: Cho thêm vào 0,5 ml $AgNO_3$ và lắc với tốc độ 3 000 vòng/phút, trong bước này, chúng ta có thể dễ dàng nhận thấy là màu của hỗn hợp này không thay đổi.

+ Sau đó: Cứ sau mỗi phút, cho thêm vào 30 µl $RhCl_3$ và 60 µl PVP cho đến khi dùng hết 1,5 ml $RhCl_3$ và 3 ml PVP. Màu của

dung dịch chuyển từ nâu đỏ thành nâu thẫm. Đây chính là dấu hiệu chứng tỏ các nano Rh đã hình thành.

+ Sản phẩm được rửa nhiều lần bằng hexane và ethanol. Các hạt nano Rh tinh khiết sẽ được lấy ra bằng cách sử dụng máy ly tâm Sigma 3K30C-Kubota và máy siêu âm (200 W/37 kHz).

+ Sau đó, thành phẩm nano Rh sẽ được hòa trong 3 ml ethanol để tạo thành dạng keo chứa các hạt nano Rh. Cuối cùng, lấy từng mẫu với thể tích 30 μl nhỏ lên các lưới đồng có phủ màng các-bon và làm khô trong 6 giờ.

4.5.2.3. Các đặc trưng

Để nghiên cứu các đặc trưng của nano Rh, sử dụng kính quang phổ UV-Vis-NIR (quang phổ kế Ubest 570). Các hình ảnh của nano Rh sẽ được nghiên cứu bởi máy TEM (JEOL-JEM-2010XII) vận hành ở 200 kV với độ phóng đại lên tới 1 500 000 lần. Các giọt dung dịch có chứa nano Rh định dạng lập phương, và bát diện sẽ được đặt vào một tấm kính với diện tích khoảng 1 cm^2 và được làm khô trong không khí để tạo thành các lớp nano.

Chuẩn bị các mẫu S0, S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7 và S8 tương ứng với 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 và 80 μl dung dịch chứa nano Rh chỉ với dung dịch MG ($C_{52}H_{54}N_4O_{12}$) và đặt theo máy dò tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS). Dung dịch MG với nồng độ 1 mM được chuẩn bị bằng cách: hòa MG trong ethanol và siêu âm trong 2 phút, sau đó quay 2000 vòng/phút trong 1 phút trong chân không bằng máy quay Spinner Kyowa Riken-K359SD1. Phép đo SERS được thực hiện bởi máy quang phổ Raman NFS-200/300 Jasco với đầu dò và với detector CCD với bộ lọc ảnh ba chiều. Nhỏ 30 μl MG (1 mM) vào từng mẫu của các lớp nano và quan sát trên máy đo.

Bảng 4.5: Hóa chất dùng để tổng hợp nano Rh có kiểm soát kích thước và hình dạng với sự trợ giúp của $AgNO_3$ trong mối tương quan với thời gian và nhiệt độ của phản ứng khử

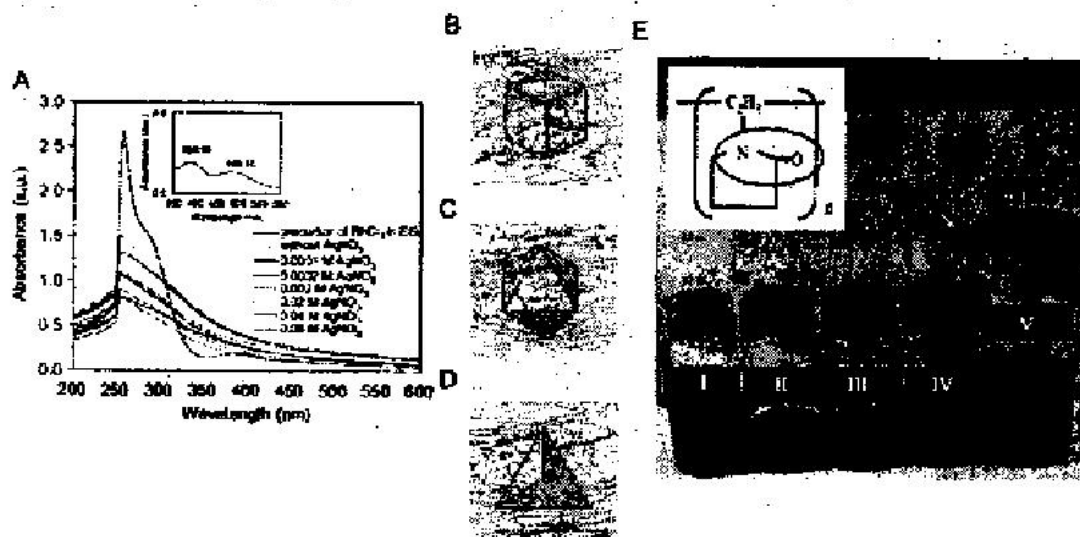
Mẫu	1,5 ml $RhCl_3$	0,5 ml $AgNO_3$	Thời gian phản ứng (phút)	Nhiệt độ phản ứng (°C)
Mẫu 0	0,0625	0	10-15	160
Mẫu 1	0,0625	0,0001	10-15	160
Mẫu 2.1	0,0625	0,0002	10-15	160
Mẫu 2.2	0,0625	0,0002	30	160
Mẫu 3	0,0625	0,002	20	160
Mẫu 4	0,0625	0,02	20	160
Mẫu 5	0,0625	0,04	10-15	160
Mẫu 6	0,0625	0,06	10-15	160

4.5.3. Kết quả

4.5.3.1. Phổ UV-Vis của các hạt nano Rh được bao phủ bởi PVP: sự hình thành nano Rh

Hình 4.30 là phổ UV-Vis của $RhCl_3$ trong EG, các hạt nano Rh được bao phủ bởi PVP (trong trường hợp không có và có $AgNO_3$ với nồng độ từ 0,0001 M đến 0,06 M). Có các cực phổ sắc nét tại các dải 251 - 255 nm là do sự chuyển dịch của $RhCl_3$ trong quá trình nạp liệu kim loại - điều này cho thấy sự hình thành cuối cùng của các hạt nano Rh được PVP bao bọc. Nhìn chung, dựa vào phổ UV-Vis của sản phẩm này có thể chứa đựng các hạt nano Ag đơn khuếch tán trong ethanol có các đặc trưng platma bề mặt. Vì thế, cần phải xem xét kỹ đặc trưng này trong nano Ag và nano Rh-Ag. Trong các thí nghiệm của chúng tôi, EG và $AgNO_3$ được đưa vào ống nghiệm, và màu của hỗn hợp này là trong suốt. Hỗn hợp này được đun ở nhiệt độ 160°C, nhưng màu trong suốt vẫn không thay đổi. Hơn nữa, chúng tôi đã quan sát một cách rất cẩn thận trong nhiều giờ, nhưng màu trong suốt này vẫn không đổi. Qua các kết quả thực nghiệm này, chúng tôi thấy

rằng: $AgNO_3$ không bị khử bởi EG. Khả năng có sự tồn tại nào đó của các hạt nano Ag hoặc Rh-Ag không bị loại trừ hoàn toàn khỏi thí nghiệm của chúng tôi. Tuy nhiên, chúng tôi cũng cho rằng, vẫn có khả năng là chất tạp Ag có thể bám trên các bề mặt của nano Rh.



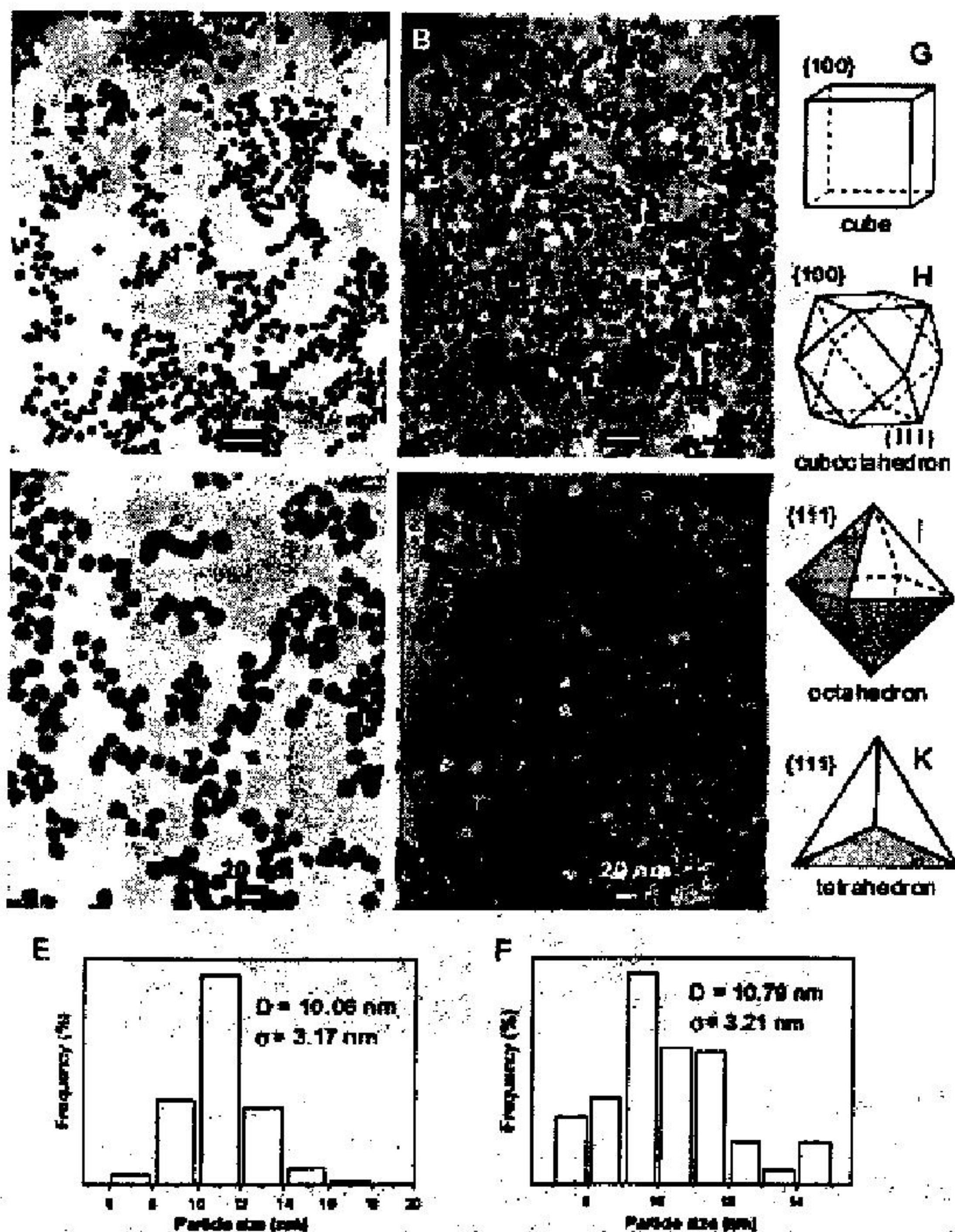
Hình 4.30: (A) Phổ UV-Vis của các hạt nano Rh trong trường hợp không có và có $AgNO_3$; (B-D) ba mô hình của PVP bảo vệ các hạt nano Rh với hình dạng lập phương, bát diện và tứ diện; (E) màu của dung dịch chứa hạt nano Rh trong EG với các nồng độ $AgNO_3$ lần lượt là 0,0002; 0,02; 0,04; và 0,06 M (I-IV), màu của tiền chất $RhCl_3$ (V)

4.5.3.2. Kích thước và hình dạng lập phương, bát diện của nano Rh: vai trò của $AgNO_3$

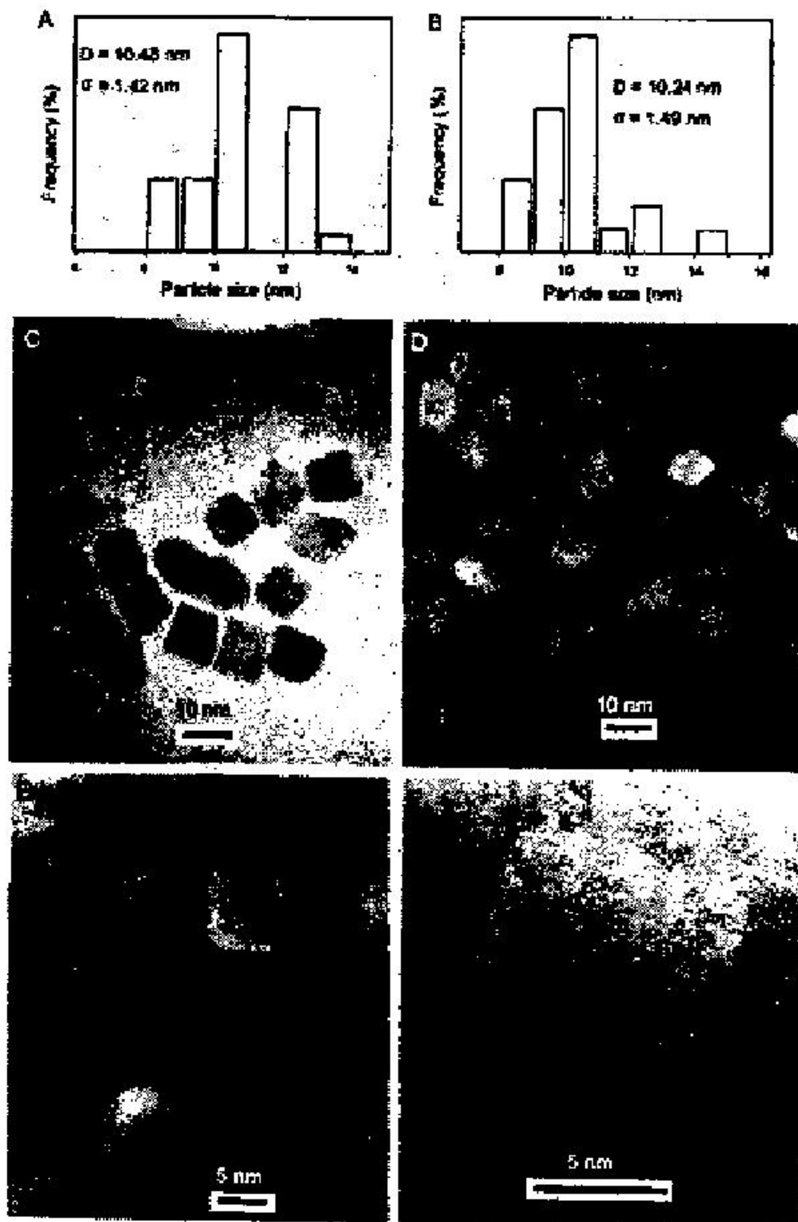
Hình 4.31 là ảnh TEM của các hạt nano Rh được tổng hợp bằng phương pháp polyol ở 160°C với việc sử dụng dung dịch muối $AgNO_3$ có nồng độ 0,0002 M và dung môi EG. Các hạt nano Rh này có kích thước từ 7 đến 14 nm. Ngoài ra, hầu hết chúng đều có hình dạng chủ yếu là lập phương, bát diện và đa diện cụt. Qua ảnh TEM ở hình 2, chúng ta cũng có thể nhận thấy là trên 90% các hạt nano Rh hình dạng lập phương và bát diện tương ứng với kích thước 10,06 nm và 10,79 nm. Rõ ràng là các hạt nano Rh định dạng đa diện đã được hình thành với sự tăng trưởng đơn tinh thể đồng nhất.

Trong hình 4.31(A)-(D) và hình 4.32(C)-(F), các hạt nano Rh có hình dạng lập phương, bát diện lập phương và bát diện được

xác định là phát triển gắn liền với mạng lập phương tâm diện FCC theo hướng {100} và {111}. Tỷ lệ PVP và $RhCl_3$ cần được điều chỉnh để có được hình dạng và kích thước tốt tương ứng với quá trình tạo mầm và tăng trưởng của mầm đồng thể. Hình dạng lập phương và bát diện phụ thuộc vào sự tăng trưởng cạnh tranh của chúng theo định hướng {111} và {100}. Trong quá trình khử $RhCl_3$ trong PVP và EG, các hạt nano Rh có nhiều hình dạng: lập phương, bát diện lập phương, bát diện, tứ diện, đa diện, hình cầu... và nhiều hình dạng bất thường khác. Nhìn chung, cơ chế tăng trưởng của chúng có thể được giải thích trong quá trình khử muối kim loại để tạo ra các nguyên tử kim loại, dẫn đến sự hình thành các đám mầm kim loại qua quá trình tạo mầm và hợp nhất. Tỷ lệ tăng trưởng cao hơn theo định hướng {111} so với định hướng {100} đã dẫn đến việc hình thành các khối lập phương nano.



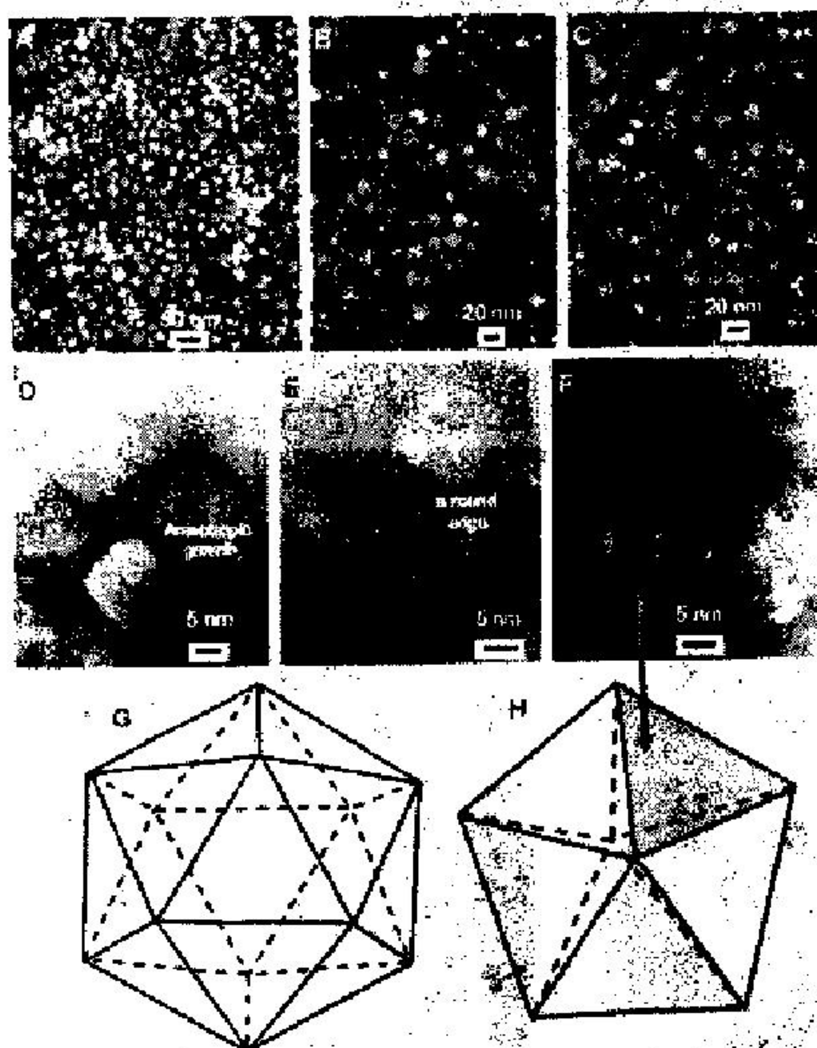
Hình 4.31: (A)–(D) Ảnh TEM của các hạt nano Rh, (E) Sự phân bố kích thước hạt và độ lệch chuẩn D = 10,06 nm, σ = 3,17 nm trong hình (C) với 205 hạt, (F) Sự phân bố kích thước hạt và độ lệch chuẩn D = 10,79 nm, σ = 3,21 nm trong hình (D) với 200 hạt. (G)–(K) Các ô mạng lập phương, bát diện lập phương, bát diện và tứ diện



Hình 4.32: Sự phân bố kích thước hạt và độ lệch chuẩn của các hạt nano Rh: (A) kích thước hạt ~ 10,24 nm, σ =1,49 nm với 22 hạt (C) trong hình (C); (B) kích thước hạt ~10,48 nm, σ =1,42 nm với 29 hạt trong hình (D); (C–F) Ảnh TEM và HRTEM của các hạt nano Rh với hình dạng lập phương và bát diện được chế tạo bằng phương pháp polyol ở 160°C, $AgNO_3$ (0,0002 M) trong thời gian 15 phút

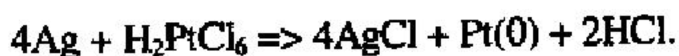
Hình 4.33(A)-(C) cho thấy các mô hình tinh thể đa diện được giải thích bằng các kết quả TEM của chúng tôi về các hạt nano Rh (dùng $AgNO_3$, 0,0002 M). Các thực nghiệm TEM cũng được dùng

để khảo sát các quá trình điều khiển các hình dạng của các hạt nano theo các định hướng khác nhau: {100}, {111}, {110}. Tuy nhiên, có nhiều khó khăn trong việc xác định hình dạng của chúng vì độ phân giải của kính hiển vi điện tử truyền qua đối với các hạt nano bị giới hạn trong khoảng từ 1 đến 5 nm.



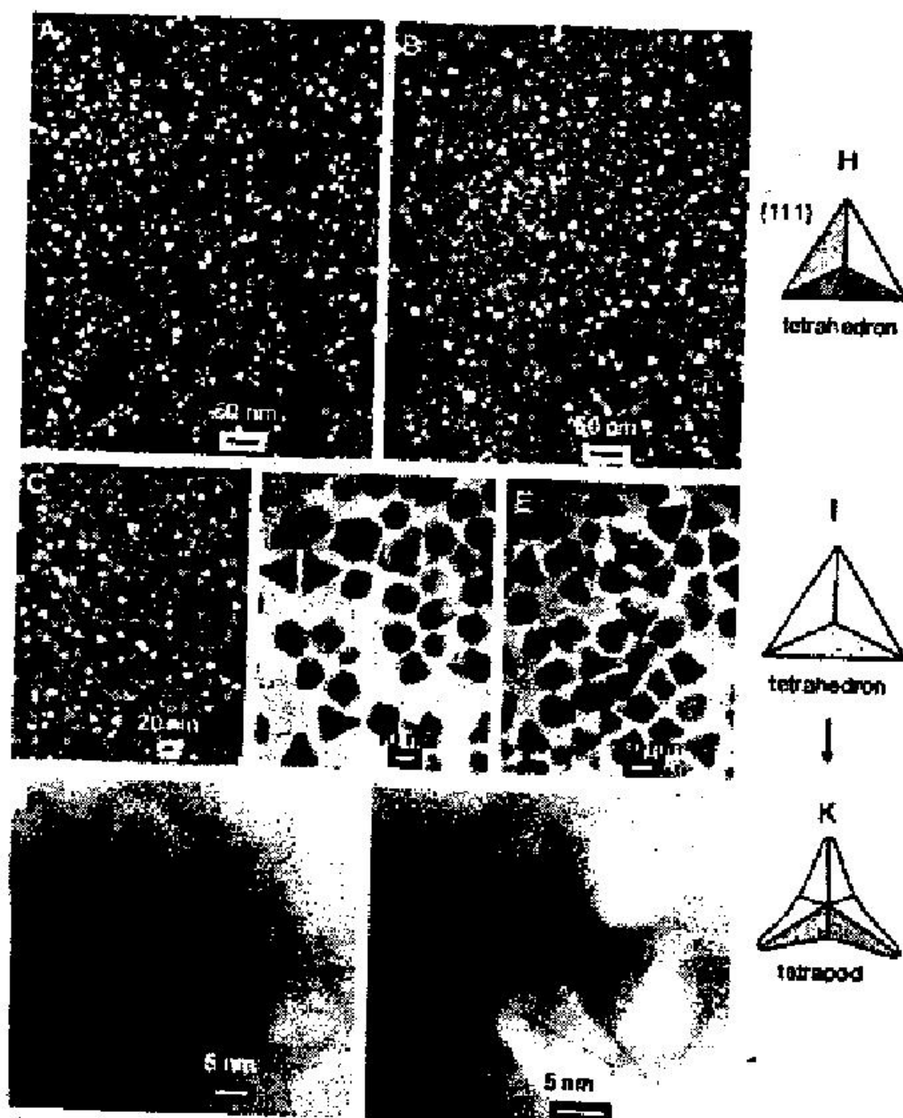
Hình 4.33: Ảnh TEM của các hạt nano Rh với các hình dạng và kích thước khác nhau với việc thêm vào 0,002 M $AgNO_3$ được tổng hợp bằng phương pháp polyol trong EG ở 160°C trong 20 phút

Ion Ag_4^{2+} hoặc nguyên tử Ag có thể bị hấp thụ trên các bề mặt Pt theo mặt mạng (100), và các cation Pt có thể thay thế Ag qua phản ứng hóa học:

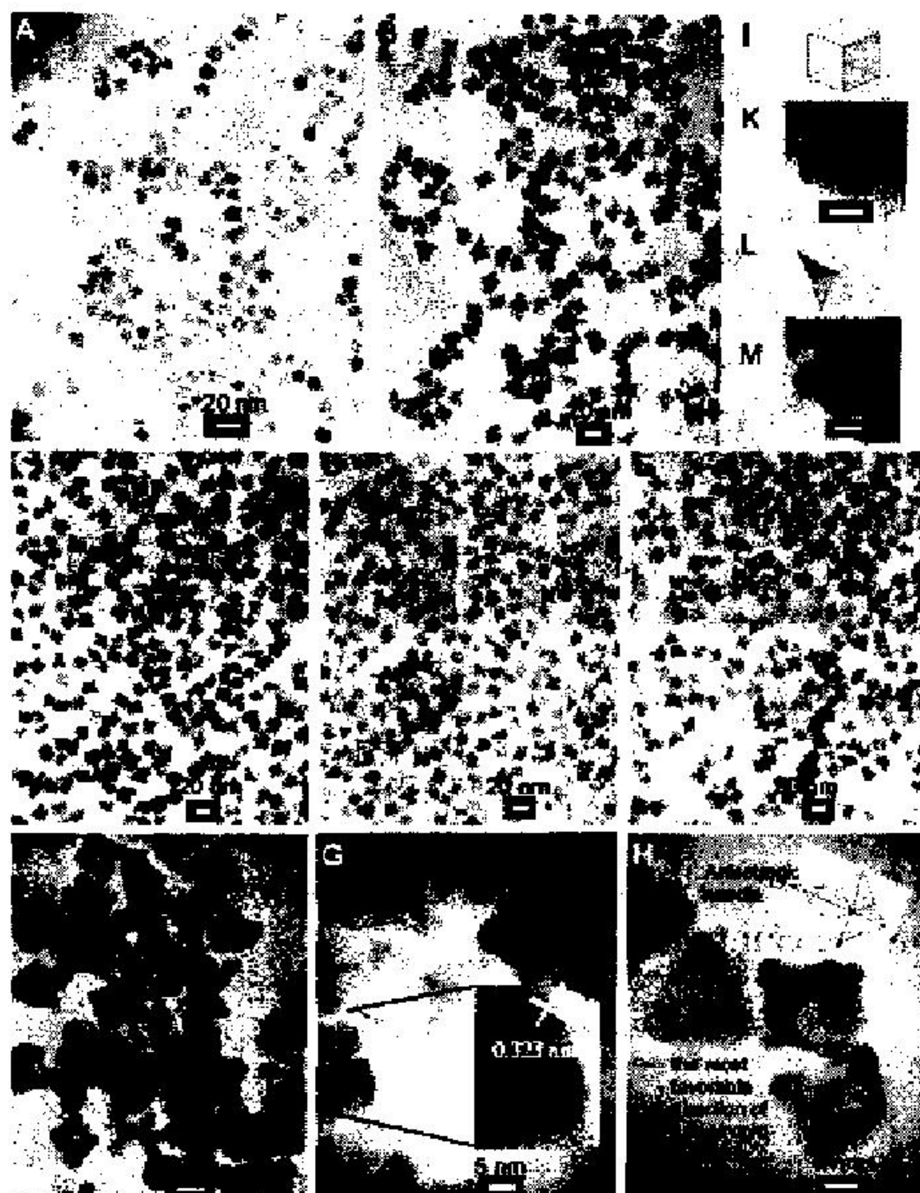


$$4Ag + H_2PtCl_6 \Rightarrow 4AgCl + Pt(0) + 2HCl.$$

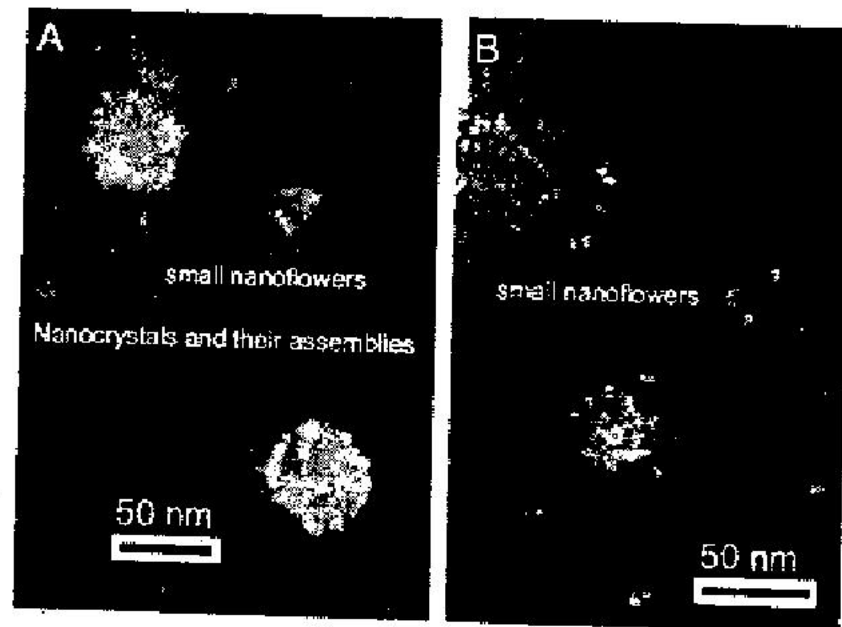
Ion Ag^+ có vai trò quan trọng cho việc thúc đẩy quá trình tạo các nano Pt hình dạng lập phương và bát diện (như trong hình 4.31 và hình 4.33). Tuy nhiên, theo chúng tôi vẫn tồn tại một lượng Ag rất nhỏ bám trên các bề mặt của các hạt nano Rh sau khi loại bỏ PVP và Ag bằng hỗn hợp ethanol/hexane với tỉ lệ 1:3.



Hình 4.34: Ảnh TEM của các hạt nano Rh với các hình dạng và kích thước khác nhau được tổng hợp bằng phương pháp polyol ở 160^0C với việc thêm vào 0,02 M $AgNO_3$ và thời gian khử $RhCl_3$ khoảng 20 phút; (A)–(G) các thang đo khác nhau; (I)–(K) Minh họa cơ chế phát triển từ dạng tứ diện thành dạng tetrapod của các góc và cạnh sắc nét

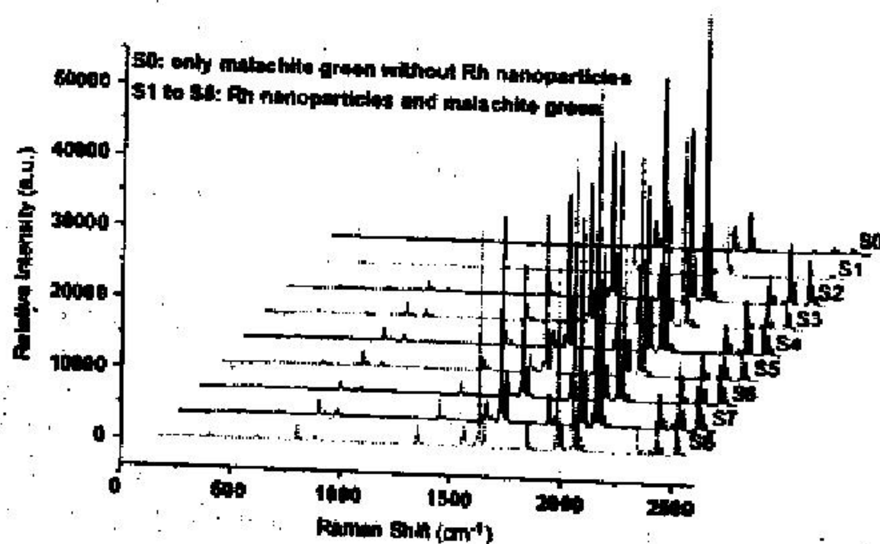


Hình 4.35: (A) Ảnh TEM của các hạt nano Rh với dạng lập phương và bát diện ở thang 20 nm được chế tạo với sự hỗ trợ của $AgNO_3$ và thời gian khử là 15 phút, (B) thời gian khử 30 phút; (A) –(E) thang đo 20 nm; (F) 10 nm; (G) và (H) 5 nm, và (K) – (M) 5 nm; (I)–(M) Quá trình tiến triển từ dạng lập phương sang "ngôi sao nano" với góc và cạnh sắc nét

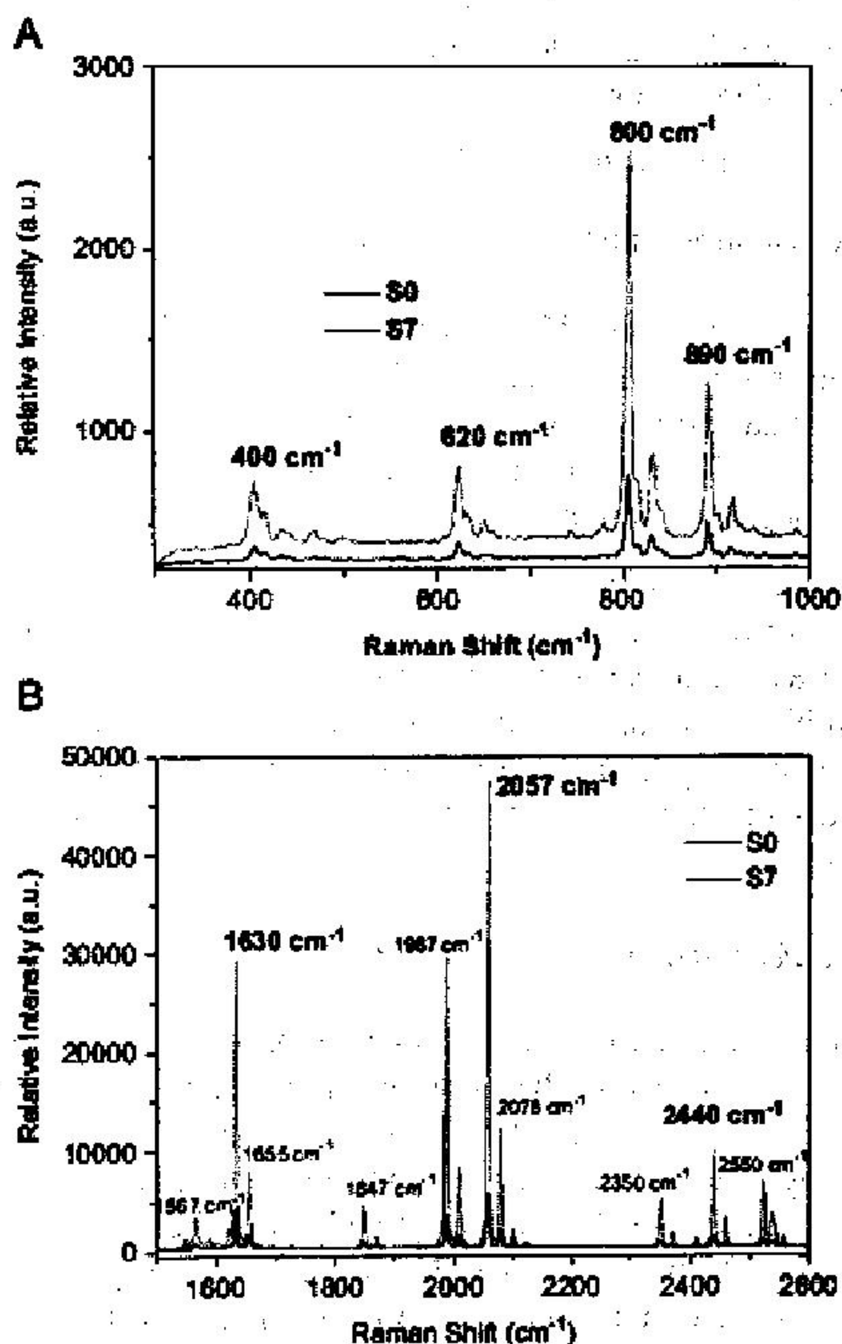


Hình 4.36: Ảnh TEM của các hạt nano Rh xốp với các hình dạng và kích thước khác nhau được tổng hợp bằng phương pháp polyol

4.5.3.3. Phân tích phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt của các cấu trúc nano Rh



Hình 4.37: So sánh phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt của đơn lớp *khoáng xanh malachite và của các các khoáng xanh malachite hấp thụ các hạt nano Rh*



Hình 4.38: Phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt của đơn lớp *khoáng xanh malachite và của các các khoáng xanh malachite hấp thụ các hạt nano Rh. (A) Dịch chuyển Raman trong khoảng 300-1000 cm^{-1}, và (B) Dịch chuyển Raman trong khoảng 1500 - 2600 cm^{-1}*

Hình 4.37 và 4.38 cho thấy các dải MG quan sát được trong phổ Raman, bao gồm các đỉnh phổ tại 400, 620, 800, 890, 1567, 1630,

1655, 1847, 2008, 2057, 2078, 2350, 2440 và 2550 cm^{-1} đối với các lớp SERS của các hạt nano Rh hình dạng lập phương và bát diện có kích thước từ 7 đến 14 nm.

Yếu tố tăng cường bề mặt (SSEF) cho các phân tử MG của các hạt nano Rh được tính theo công thức: $SSEF = \frac{I_{SERS} / N_{Surf}}{I_{RS} / N_{Vol}}$, trong đó, I_{SERS} và I_{RS} là các mức độ tập trung đối với dải 1630 cm^{-1} và MG được hấp thụ trên các bề mặt Rh và MG, N_{Surf} và N_{Vol} là con số trung bình của các phân tử GM chiếu bởi chùm tia bức xạ laser. Khi SSEF đạt giá trị khoảng $7{,}86 \times 10^{8}$ thì các mẫu nano Rh sẽ có khả năng ứng dụng trong công nghệ sinh học.

Trong hình 4.38, các dấu hiệu tăng cường SERS của của các tinh thể nano được đối chiếu với S0 (chỉ có các phân tử MG mà không có các nano Rh). Các dấu hiệu tăng cường này mạnh hơn rất nhiều so với các dấu hiệu này của S0. Không có dấu hiệu nào của hợp kim Rh-Ag và các nano hợp kim Rh-Ag. Từ đó, chúng tôi khẳng định rằng, hợp kim Rh-Ag không được tạo thành trong quá trình thực nghiệm của chúng tôi.

4.5.4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp được các hạt tinh thể Rh bằng phương pháp polyol dùng $AgNO_3$, PVP, và $RhCl_3$. Với nồng độ dung dịch $AgNO_3$ là 0,0002 M và thời gian chế tạo là 15 phút, dễ dàng chế tạo được hạt có dạng hình lập phương và bát diện với kích thước từ 7 đến 14 nm và đạt hình dạng multipods khi chế tạo trong thời gian 30 phút. Sự thay đổi Rh từ dạng lập phương sang tứ phương đạt được ở dung dịch $AgNO_3$ với nồng độ 0,02 M và hình dạng không quy tắc ở 0,06 M. Ngoài ra, phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt của các hạt nano tinh thể Rh sử dụng phân tử MG được nghiên cứu và cho thấy với chúng có độ nhạy rất cao.

4.6. TỔNG HỢP VÀ CÁC ĐẶC TRƯNG CỦA CÁC HẠT NANO PT ĐA DIỆN: ĐẶC TÍNH XÚC TÁC, TẬP TRUNG BỀ MẶT, TỰ HỢP NHẤT VÀ KẾT HỢP

4.6.1. Giới thiệu

Để đáp ứng các nhu cầu về vật liệu xúc tác, người ta đã tập trung vào việc cải tiến các phương pháp nhằm khống chế kích thước và hình dạng của hạt nano Pt như là những hạt nhân để tổng hợp các nano hợp kim. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp nano Pt bằng phương pháp khử H_2PtCl_6 trong EG ở nhiệt độ 160°C với sự trợ giúp của $AgNO_3$.

4.6.2. Hóa chất và quy trình

4.6.2.1. Hóa chất

Bảng 4.6: Các hóa chất dùng trong thí nghiệm

Tên hóa chất	Thể tích	Nồng độ
PVP	3 ml	0,375M
$HAuCl_4$	1,5 ml	0,0625M
H_2PtCl_6	1,5 ml	0,0625M
EG	3 ml	
$AgNO_3$	0,5 ml	0,04M
Ethanol		
Axêtôn		
Hexane		
Nước cất và nước đã ion hóa		

4.6.2.2. Quy trình

Chúng tôi tiến hành chuẩn bị ba mẫu: A1, A2 và A3.

** Mẫu A1:*

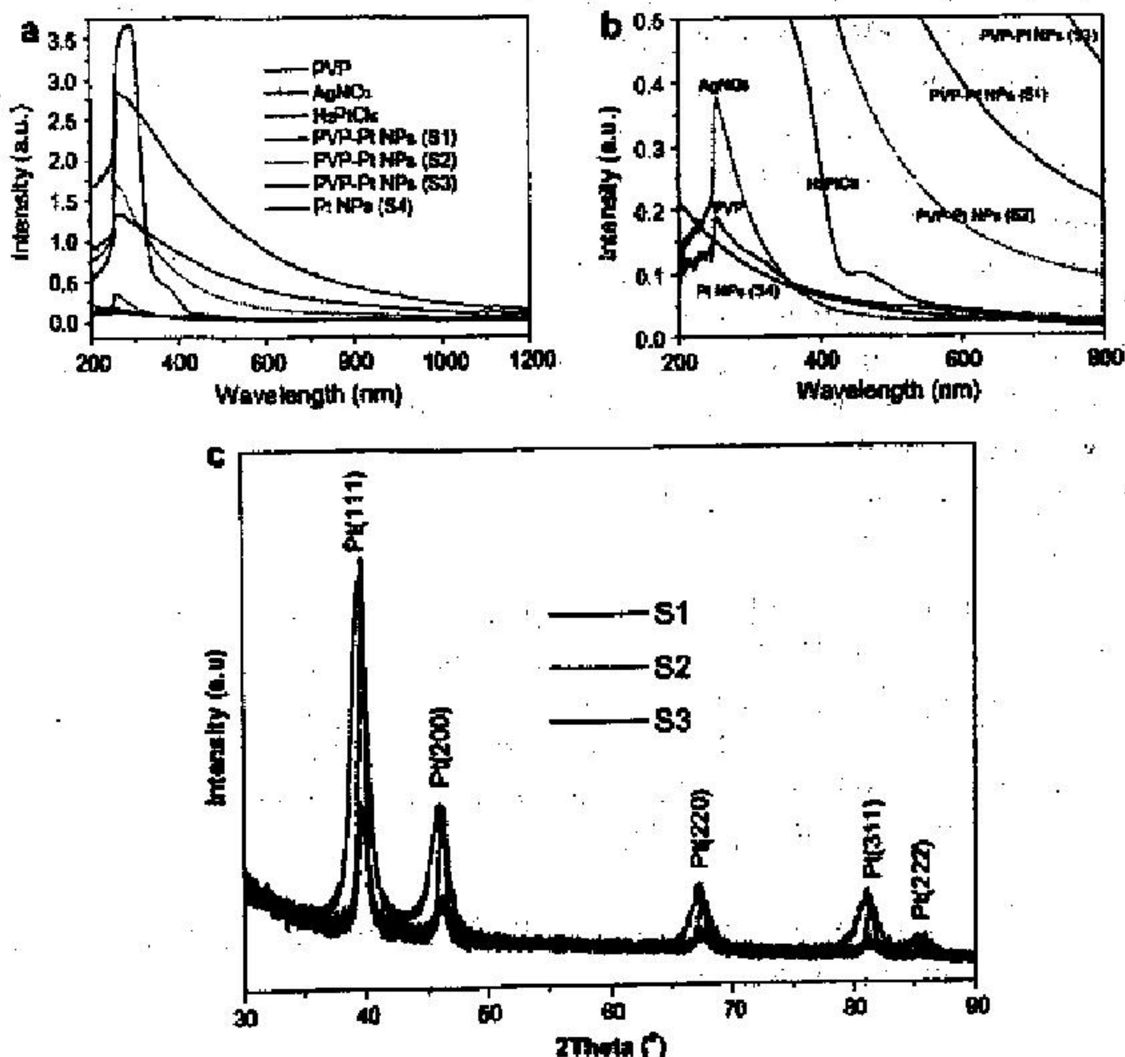
Sử dụng 4 ml EG, 0,5 ml $AgNO_3$, 2 ml $H_2PtCl_6.6H_20$, và 4 ml PVP.

Cứ sau 30s, lần lượt cho 30 µl $H_2PtCl_6.6H_20$ và 60 µl EG vào trong ống nghiệm cho đến khi hết hai hóa chất này. Trong quá trình này, chúng ta phải luôn đảm bảo thể tích của EG gấp đôi $H_2PtCl_6.6H_20$. Hỗn hợp thu được đem đun ở 160°C cho đến khi dung dịch chuyển màu nâu thẫm. Sau đó, đem quay ở tốc độ 12000 vòng/phút trong 15 phút bằng máy ly tâm Sigma 3K30C-Kubota. Sau đó tách và rửa phần kết tủa bằng axêtôn rồi tiếp tục quay ly tâm với tốc độ trên trong 30 phút. Tiếp đến, sản phẩm được đưa vào 2 ml ethanol và được đánh siêu âm trong 15 phút để tạo dung dịch khuếch tán. Sau đó, tiếp tục cho vào 6 ml hexane và quay ly tâm 3000 vòng/phút trong 10 phút. Chất lắng thu được lại đem rửa trong hỗn hợp ethanol và hexane để loại bỏ hết tạp chất. Cuối cùng, chất thu được đem hòa tan trong 3 ml ethanol.

** Các mẫu A2 (sử dụng 0,4 ml $AgNO_3$), A3(sử dụng 0,3 ml $AgNO_3$) cũng được điều chế tương tự.*

4.6.3. Kết quả

4.6.3.1. Phổ UV-Vis và giản đồ XRD của các hạt nano PVP-Pt



Hình 4.39: (a và b) Phổ UV–Vis của polymer PVP, $AgNO_3$, H_2PtCl_6 trong EG, và sản phẩm các hạt nano Pt được bảo vệ bởi PVP (S1, S2, S3, và S4) trong khoảng từ 200 – 1200 nm và 200 – 800 nm. (c) Giản đồ XRD của các hạt nano Pt đa diện (Mẫu: S1, S2, và S3)

Hình 4.39(a) và (b) là phổ hấp thụ UV-Vis của các dung dịch PVP, $AgNO_3$, H_2PtCl_6, các hạt PVP-Pt và Pt được chế tạo trong cùng các điều kiện thực nghiệm. Có thể quan sát thấy đỉnh phổ với

cường độ lớn nằm trong khoảng 252 - 259 nm là do quá trình chuyển đổi phối tử kim loại của ion $[PtCl_6]^{2-}$. Chúng ta cũng thấy rằng, PVP đã tạo nên các phức hợp với nhiều loại hạt nano Pt theo cấu trúc và đặc tính của chúng. Bên cạnh đó, không cho thấy bất kỳ một đỉnh phổ nào trong khoảng 200 - 1200 nm khi loại bỏ PVP ra khỏi các hạt nano. Các mẫu của PVP và $AgNO_3$ cho thấy khả năng hấp thụ yếu so với các mẫu khác của các ion Pt^{4+} và các hạt nano Pt. Nhìn chung, các hạt tinh thể Pt được hình thành trong quá trình khử H_2PtCl_6. Các hạt tinh thể Pt thông qua quá trình tự kết hợp dẫn đến hình thành các đám hạt nano Pt. Chúng tôi cho rằng, sự chuyển hóa từ các ion Pt^{4+} thành các đám nano Pt là do các hạt tinh thể nano siêu nhỏ được hình thành trong quá trình khử này trong khoảng thời gian 1 - 3 phút. Quá trình tạo mầm và tăng trưởng xảy ra đồng thời với quá trình khử. Cuối cùng, các hạt nano PVP-Pt được hình thành trong dung môi EG dư. PVP được biết đến như là một polymer tuyệt vời, vì nó có khả năng ổn định nhiều loại hạt kim loại với sự ổn định lâu dài vì có các lớp màng đơn phủ lên bề mặt của các hạt nano.

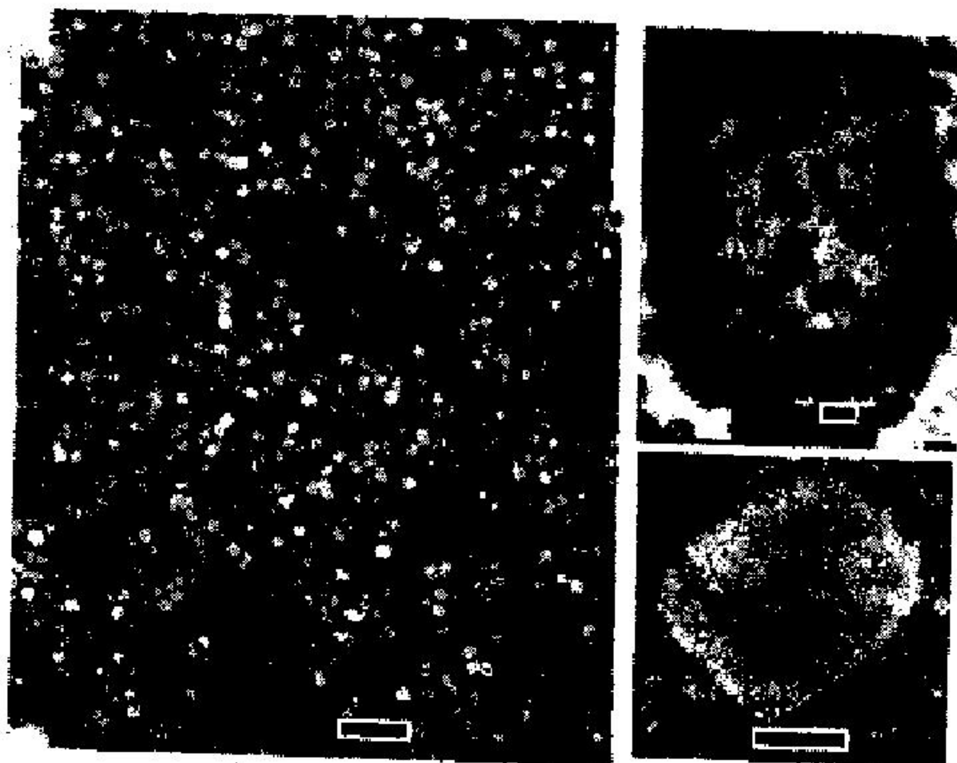
Hình 4.39(c) là các mô hình XRD của ba mẫu hạt nano Pt đa diện. Các kết quả đã chứng tỏ các hạt nano tạo thành có cấu trúc tinh thể đặc trưng thuộc pha FCC. Các đỉnh nhiễu xạ điển hình thuộc các mặt mạng chủ yếu là (111), (200), (220), (311) và (222), lần lượt tương ứng với giá trị góc nhiễu xạ 2θ tại các vị trí lần lượt là: 42.94°, 46.48°, 67.94°, 81.86°, và 86.20°.

4.6.3.2. Kích thước và hình dạng của các hạt nano Pt: sự hợp nhất và tự kết nối

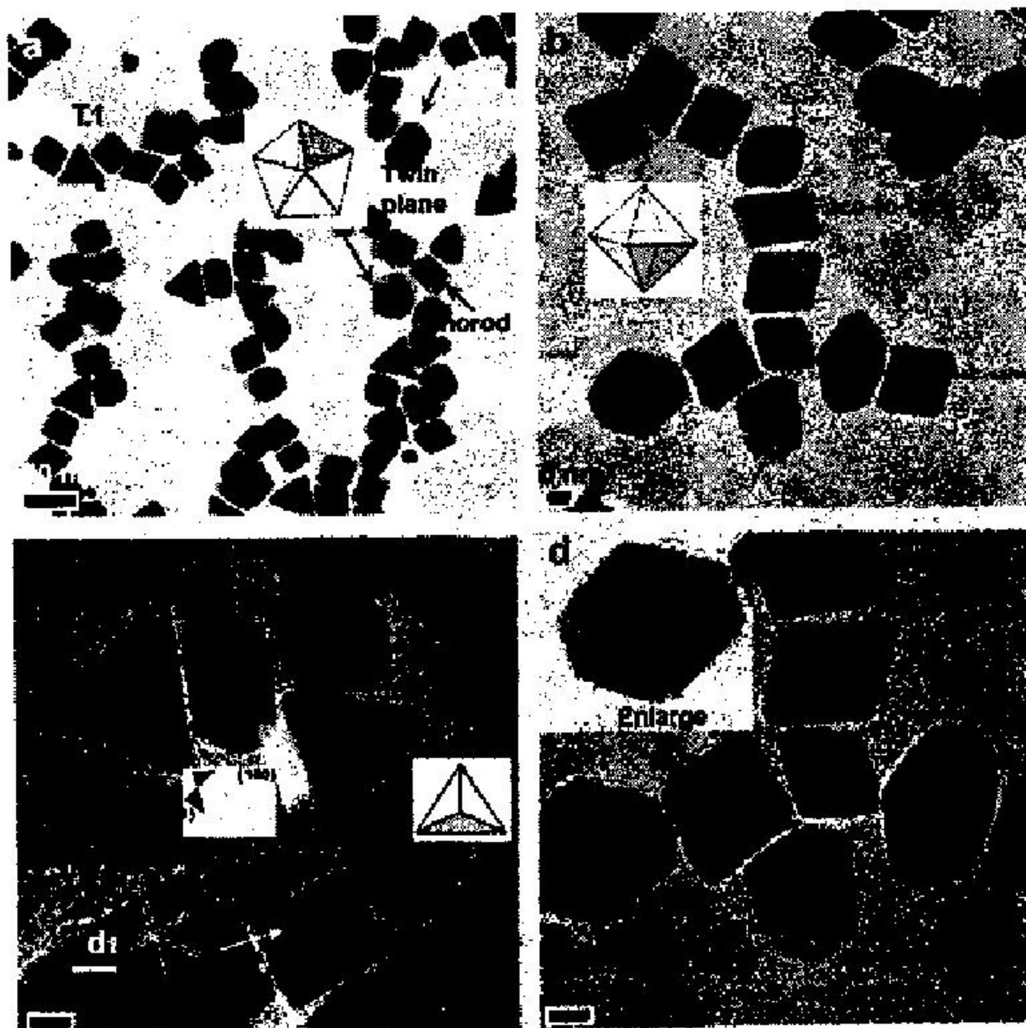
Hình 4.40 là ảnh TEM của các hạt nano Pt được tổng hợp với sự kiểm soát kích thước 7 - 15 nm và có các hình dạng sắc cạnh. Rõ ràng: vai trò của Ag^+ là định hướng các mô hình tăng trưởng theo hướng {100} và {111} của các hạt nano Pt, dẫn đến việc hình thành các hạt nano với các hình dạng đa diện đặc trưng. Ag^+ đã tăng cường sự tăng trưởng {100} hoặc ngăn chặn sự tăng trưởng {111}. Ag_4^{2+} hoặc Ag^0 được hấp thụ trên các bề mặt {100} và {111} của các hạt nano Pt. Hình 4.40(b) và (c) là các ảnh TEM của các tinh thể nano Pt đa diện đặc trưng bởi sự hợp nhất và kết nối các bề mặt của chúng theo cả cách thức ngẫu nhiên và cả có định hướng. Chúng tôi cho rằng hiện tượng này có thể xảy ra trong một lượng rất nhỏ PVP còn dư lại

mặc dù các hạt nano đã được rửa sạch trong quá trình loại bỏ PVP. Các hạt nano thường có khuynh hướng hình dạng đa diện như lập phương, bát diện, và các hình dạng khác. Quá trình tự kết nối của các hạt nano Pt xảy ra trên tấm lưới đồng qua việc làm bay hơi ethanol qua đêm. Về nguyên tắc, những sự kết nối ngẫu nhiên này xảy ra từ các bề mặt và các lực tương tác mặt. Khi loại bỏ PVP bằng hỗn hợp tỷ lệ 3:1 của ethanol và hexane, chúng tôi quan sát thấy các bề mặt của các hạt nano Pt thay đổi thành nhiều loại cấu trúc khác nhau như trong hình 4.40(b) và (c)- điển hình là các hạt có hình dạng đa diện. Vì thế, PVP đã đóng vai trò quan trọng trong việc ổn định kích thước và hình dạng của các hạt nano Pt. Hơn nữa, PVP có thể được hấp thụ trên bề mặt của các thiết diện {100} và dễ dàng được loại bỏ bằng các dung môi hữu cơ. Mặc dù các hạt nano Pt được đặt trên các tấm lưới đồng có phủ màng các-bon, chúng vẫn có những tương tác bề mặt để tạo nên các hạt nano lớn hơn từ 20 nm đến 60 nm. Khi loại bỏ PVP, sự ổn định tĩnh điện của các hạt nano kim loại là không tồn tại nữa, dẫn đến những khả năng tự kết nối ngẫu nhiên.

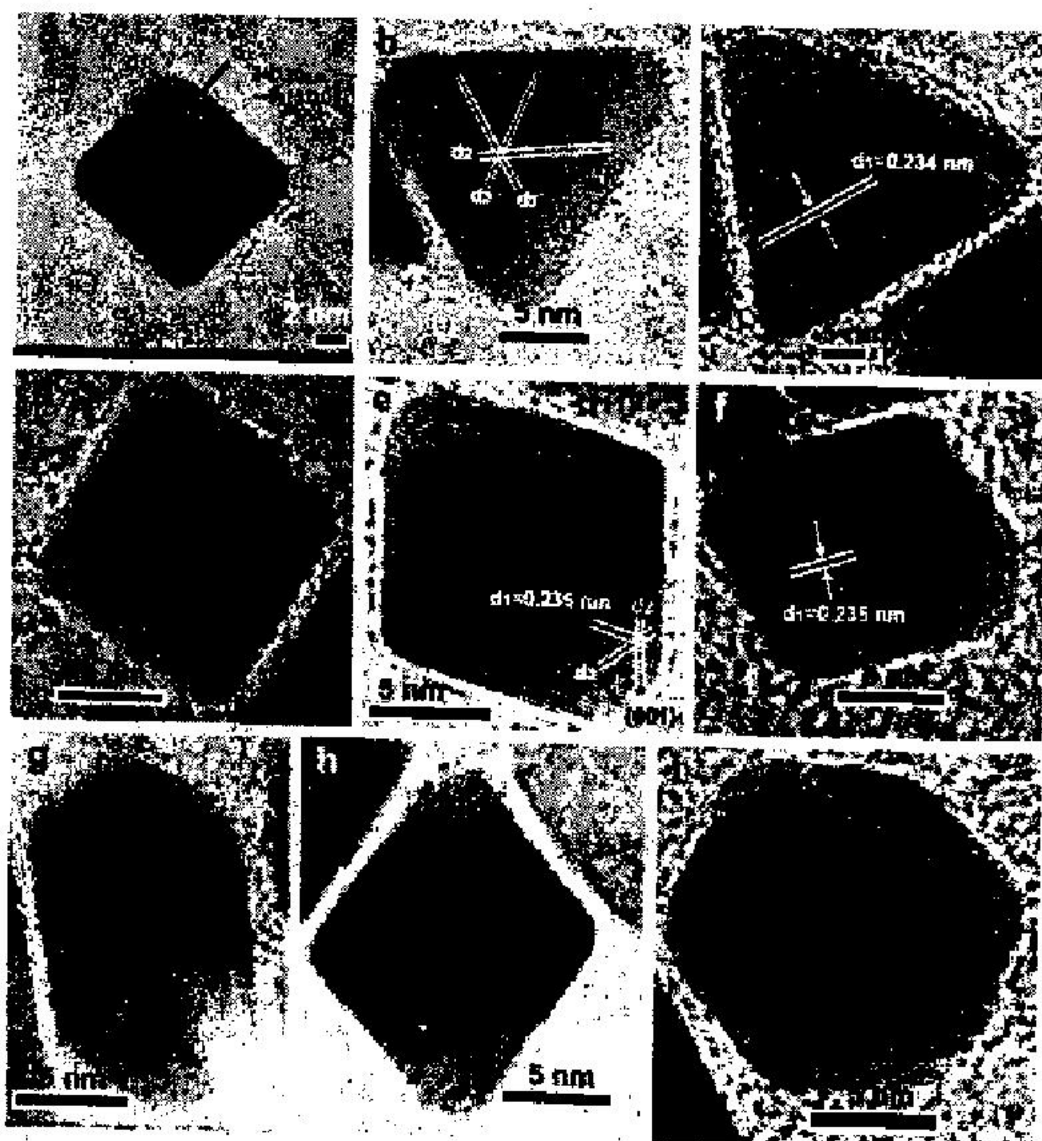
Sự phân bố hình dạng giữa lập phương và bát diện cho thấy cho thấy tính cạnh tranh của các quá trình tạo mầm và định hướng tăng trưởng giữa {100} và {111}. Người ta đã xác định rằng, cứ mỗi một hạt nano bát diện thường có các góc rất sắc cạnh và đồng thời lại có các góc cụt đối diện. Đặc điểm này có liên quan trực tiếp đến quá trình tạo mầm và tăng trưởng của mỗi một hạt nano đơn lẻ. Điều này có nghĩa là: các định hướng cạnh tranh và tối ưu của sự tăng trưởng tinh thể là các xu hướng được xác định. Người ta giải thích rằng, các hạt nano Pt đa diện được hình thành trong mô thức tăng trưởng đồng nhất bằng phương pháp khử polyol với sự trợ giúp của $AgNO_3$.



Hình 4.40: Ảnh TEM của các hạt nano Pt đa diện được tổng hợp bằng phương pháp polyol bằng cách sử dụng 0,5 ml $AgNO_3$ (0,04 M) (a) Các hạt nano Pt đa diện chủ yếu: tứ diện, lập phương và bát diện; (b) Sự xuất hiện của các hạt Pt xốp lớn được mô tả bằng sự hợp nhất và tự kết nối trong trường hợp được loại bỏ bằng PVP



Hình 4.41: Ảnh TEM của các hạt nano Pt được tổng hợp bằng phương pháp polyol qua việc sử dụng 0,5 ml dung dịch $AgNO_3$ (0,04 M) với các thang đo (a) 20 nm và (b–d) 5 nm

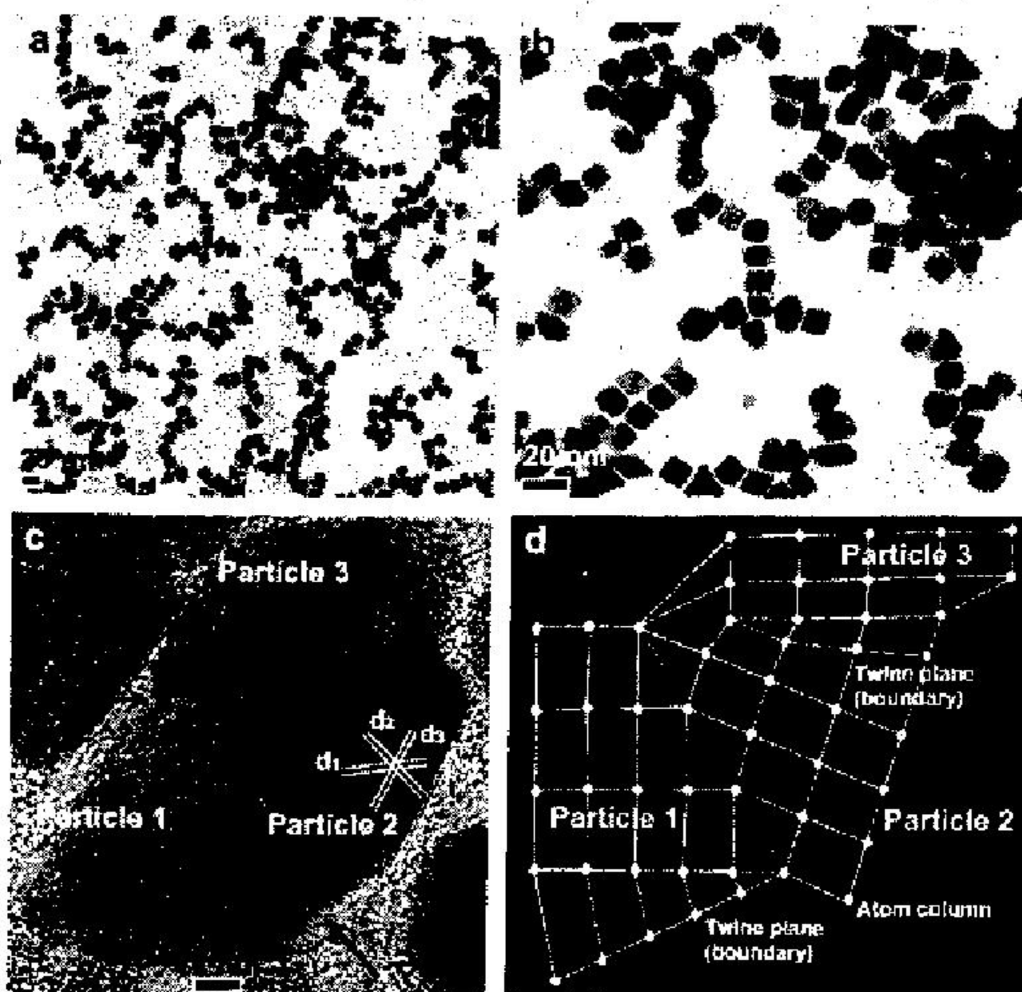


Hình 4.42: Ảnh HRTEM của các hạt nano Pt với hình dạng lập phương, bát diện, tứ diện,... được quan sát ở các thang đo khác nhau

Hình 4.41 và 4.42 là các hình TEM và HRTEM đặc trưng của các hạt nano Pt được tổng hợp bằng phương pháp khử polyol ở 160°C với 0,5 µl $AgNO_3$, có nồng độ 0,04 M trong dung môi EG dư. Hiện tượng kết nối các bề mặt có định hướng và sự kết nối ngẫu nhiên của các hạt nano Pt là có thể quan sát được. Hầu hết các hạt nano Pt có kích thước 10 nm với hình dạng lập phương và bát diện, lập phương và bát diện cụt, với các bề mặt điển hình {100} và {111}. Trong quá trình tăng trưởng, các hình dạng bát diện chiếm ưu thế hơn so với hình dạng lập phương. Có trên 90% các hạt nano Pt có các hình dạng đa diện và đa diện cụt. Rõ ràng là: các cấu trúc gần như hoàn hảo này đều

có các góc và cạnh sắc. Hầu hết cấu trúc tinh thể của các hạt nano Pt trong thực nghiệm của chúng tôi đều là cấu trúc đơn tinh thể.

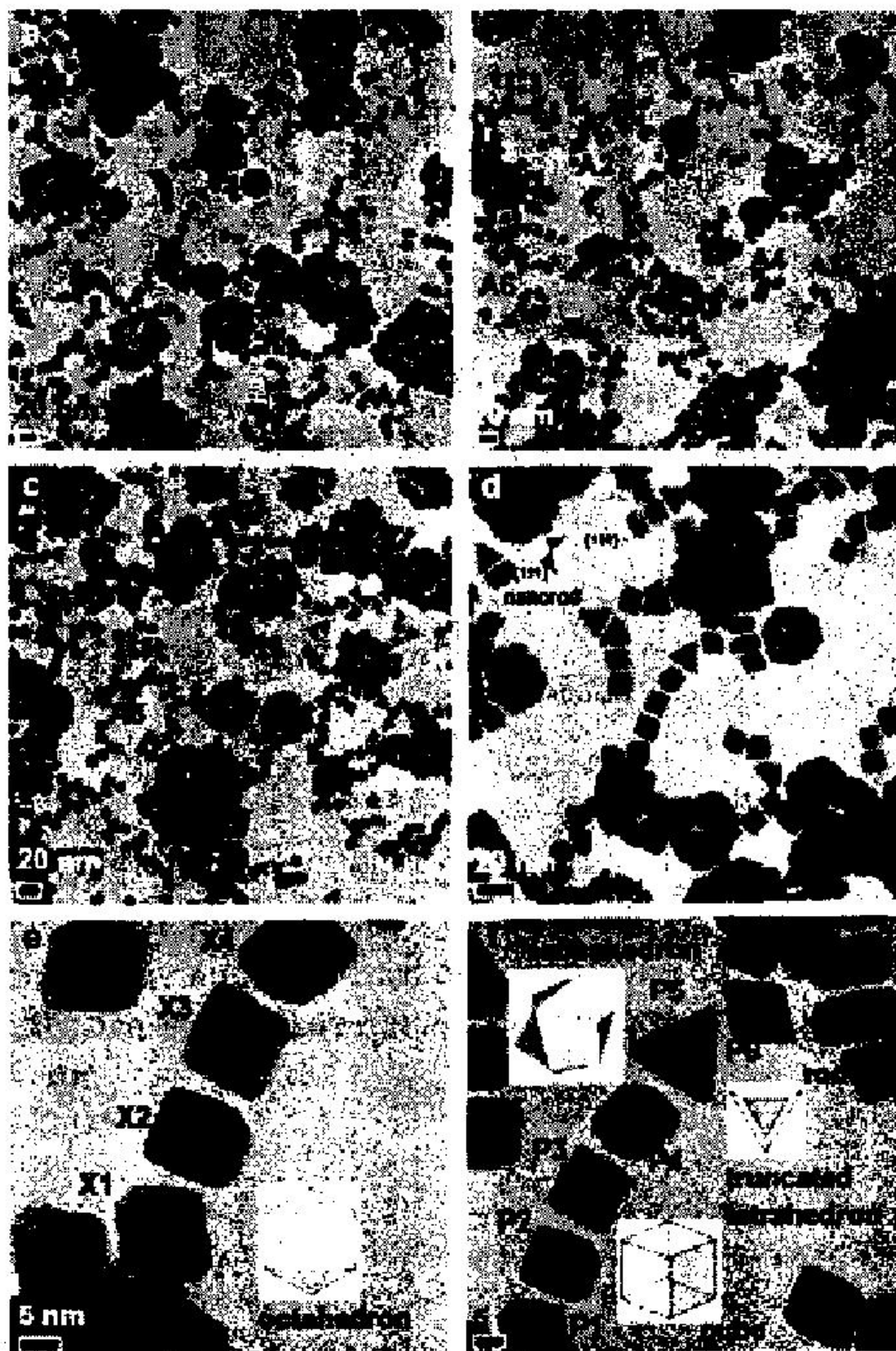
Để nghiên cứu các hạt nano, về căn bản, chúng tôi thường tập trung vào quá trình tạo mầm và tăng trưởng của chúng. Chúng ta biết rằng, quá trình tạo mầm và tăng trưởng liên quan đến năng lượng bề mặt. Hơn nữa, các xu hướng hình thành và các quá trình tái tinh thể hóa đều liên quan trực tiếp đến năng lượng hóa học bề mặt của bất kỳ một bề mặt tinh thể nào.



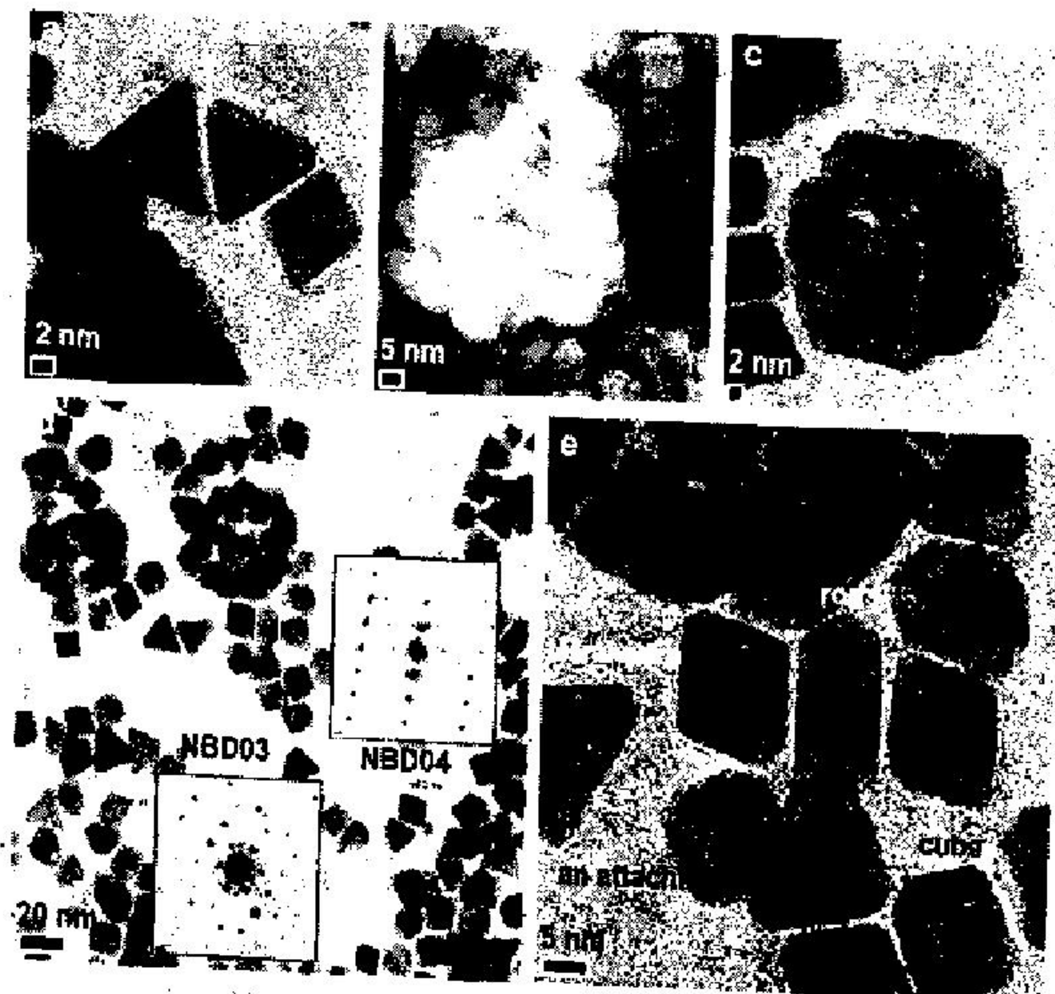
Hình 4.43: Ảnh TEM và HRTEM của các hạt nano Pt được tổng hợp bằng phương pháp polyol với việc sử dụng 0,4 mL dung dịch $AgNO_3$ (0,04 M); (a và b) Tự kết nối và kết hợp các bề mặt; (c) Các vết nối biên hạt của các hạt nano Pt thông qua việc ghép các mặt {111}; (d) Biểu đồ biểu diễn biên hạt giữa các hạt nano Pt đa diện

Hình 4.43 minh họa các ảnh TEM và HRTEM của các hạt nano Pt. Chúng được đặc trưng bởi các hình dạng sắc cạnh: lập phương, tứ diện, bát diện và đa diện cụt. Các giá trị d1, d2, d3 là độ rộng của các vân mạng tương ứng với các định hướng khác nhau trong hình 4.43c. Giá trị của d1 được tính vào khoảng 0,230 nm cho các bề mặt nano Pt {111}. Rõ ràng là, hình 4.43c cho thấy một bề mặt kép hoặc là một đường biên giữa hai hạt nano Pt và nó cũng cho thấy hình dạng bất thường khi ba hạt nano Pt tổ hợp với nhau.

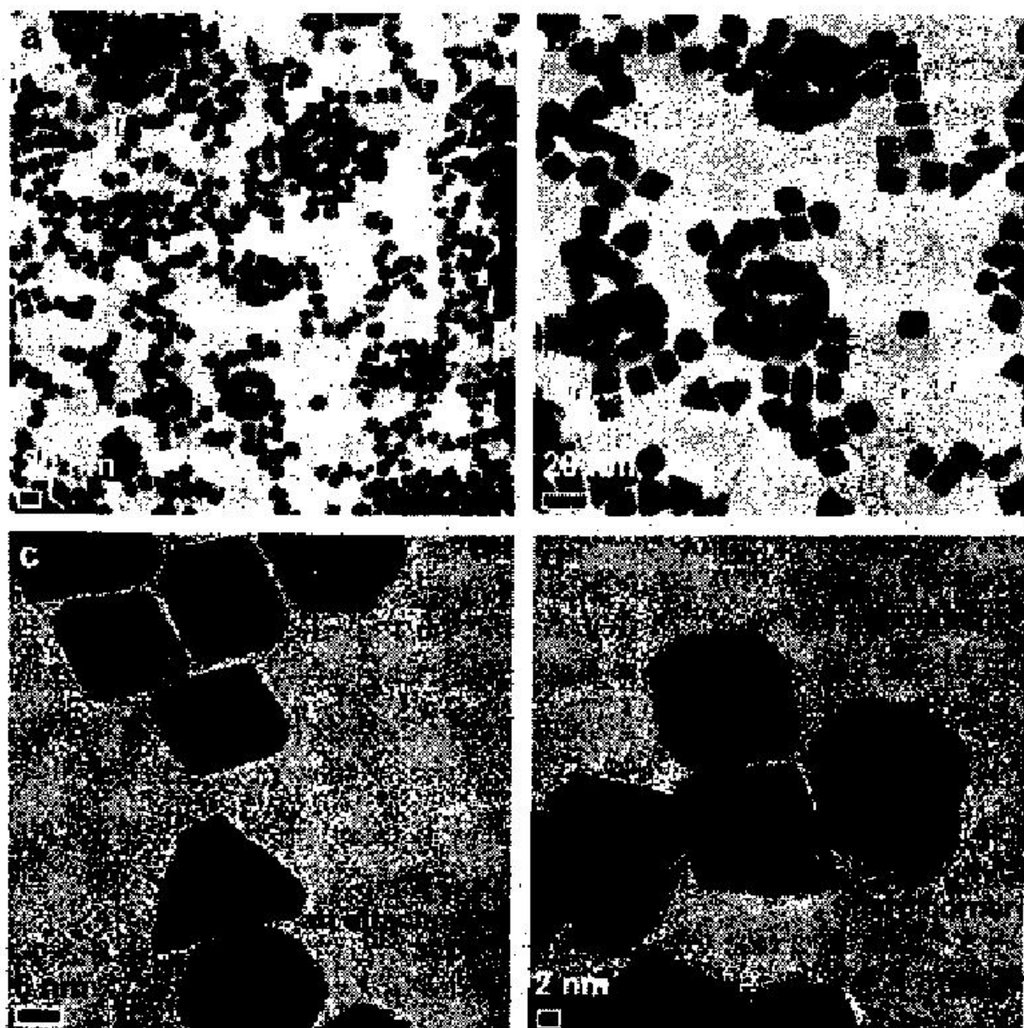
Sự hoàn hảo của các hạt nano Pt trong mô hình tăng trưởng đồng nhất, là điều đã được khẳng định. Nhìn chung, nói đến các hiện tượng trong thế giới nano là nói đến những khả năng của các tương tác và phản ứng bề mặt, là nói đến quá trình tái tinh thể hóa trong mỗi hạt và giữa các hạt, nói đến các lực tương tác để tạo nên các hạt mới. Vì vậy, cơ chế này được xem như là một trong nhiều cơ chế tạo mầm và tăng trưởng quan trọng của các hạt nano Pt.



Hình 4.44: Ảnh TEM và HRTEM của các hạt nano Pt đa diện: (a và b) Sự tự hợp nhất và kết nối; (e và f) Các hạt nano Pt từ X1 tới X4 (từ P1 tới P6) xuất hiện trong sự sắp xếp của chúng vì sự khác biệt về năng lượng bề mặt và tương tác ở thang nano của các hạt khi được loại bỏ bằng PVP



Hình 4.45: Cơ chế hình thành các hạt Pt lớn dựa vào sự kết dính bề mặt, sự tự hợp nhất và kết nối của các hạt nano Pt



Hình 4.46: Hình thái của các hạt nano Pt đa diện được tổng hợp bằng phương pháp polyol với việc dùng 0,3 ml dung dịch $AgNO_3$ (0,04 M)

Hình 4,44 - 4,46, cho thấy quá trình tự kết nối để tạo nên các hạt nano Pt bất thường, có kích thước lớn hơn. Các hạt nano Pt được kết nối trong một trật tự sắp xếp nhất định, các bề mặt của chúng có thể được quan sát thông qua các các vân mạng trên ảnh HRTEM. Chúng ta thấy rằng, các hạt nano Pt xắp xếp theo một hàng trong một chiều cạnh từ X1 đến X4 và từ P1 đến P6. Điều này cho thấy tầm quan trọng của PVP trong việc bảo vệ các hạt nano Pt - ngăn cho chúng không tương tác với nhau để hình thành các đám nano. Chúng tôi cho rằng, sự bay hơi của ethanol cũng có ảnh hưởng đến quá trình hợp nhất và kết nối của các hạt nano Pt. Vì thế, phương pháp khử có cải tiến với sự trợ giúp của $AgNO_3$ - như là yếu tố kiểm soát cấu trúc,

ngăn chặn sự kết dính của các hạt - mở ra một triển vọng tốt cho việc kiểm soát kích thước và hình dạng của các hạt nano đơn kim và song kim.

4.6.4. Kết luận

Các hạt nano Pt (với ba hình dạng điển hình là lập phương, tứ diện và bát diện) đã được tổng hợp bằng phương pháp khử polyol với sự trợ giúp của $AgNO_3$ như là yếu tố kiểm soát hình dạng. Chúng tôi quan sát thấy các hạt nano được tổng hợp có kích thước 7 - 15 nm. Ngoài ra, chúng tôi cũng quan sát được các hiện tượng ở kích thước nano có liên quan đến sự hợp nhất và tự kết nối của các hạt nano. Đồng thời, các hạt nano Pt đều có các bề mặt điển hình {100}, {111} và {110}, có các gốc và cạnh sắc. Đặc trưng này có liên quan đến đặc tính xúc tác, vì vậy, hoàn toàn có cơ sở để ứng dụng chúng trong phát triển công nghệ pin nhiên liệu.

Từ các thực nghiệm trình bày ở trên, chúng ta có thể đưa ra được một nguyên tắc chung của phương pháp khử hóa học.

Khử hóa học của muối kim loại chuyển tiếp trong dung dịch là phương pháp phổ biến nhất và đơn giản nhất tạo ra nano kim loại chuyển tiếp keo. Một tác nhân khử thường được sử dụng là alcohol (cồn). Trong phương pháp khử này, alcohol vừa là một chất dung môi vừa là chất khử. Trong quá trình khử muối kim loại, các hạt nano kim loại được hình thành, trong khi rượu được oxy hóa để tạo thành hợp chất cacbonyl tương ứng.

Đã có nhiều nghiên cứu được tiến hành về kích thước của các hạt keo kim loại chuyển tiếp, phụ thuộc vào cấu trúc và số lượng alcohol được sử dụng để khử. Các hạt nano thường có hình dạng tứ diện, lập phương, bát diện và bát diện cụt. Các hạt nano hình tứ diện, trong đó bao gồm bề mặt {111} là đặc biệt thu hút được các nghiên cứu nhằm ứng dụng như là chất xúc tác.

** Các tác nhân ổn định được sử dụng trong các hạt nano kim loại chuyển tiếp:*

Ổn định các kim loại chuyển tiếp trong dung dịch keo là cần thiết để ngăn chặn sự tích tụ và tập hợp. Đối với các ứng dụng xúc tác, sự ổn định cho các hạt nano kim loại chuyển tiếp là đặc biệt quan

trọng. Ngoài ra, sự ổn định cũng sẽ ảnh hưởng đến kích thước và hình dạng của nano kim loại chuyển tiếp. Một số loại phổ biến của chất ổn định đã được sử dụng để giới hạn kim loại chuyển tiếp keo hạt nano như polymer, khối copolymer, dendrimer, surfactant, và các ligand.

** Các polymer*

Đã có rất nhiều loại polymer đã được sử dụng làm ổn định các hạt nano kim loại chuyển tiếp keo.

Một số loại polymer đã được sử dụng điển hình như: PVP, polyacrylate, polystyrene. PVP đã được sử dụng để giới hạn cấu hình nano palladium, platinum, và rhodium. Nó cũng đã được sử dụng để tổng hợp nano Pt có hình tứ diện.

** Các khối copolymer*

Sự hình thành của các hạt nano kim loại keo trong các khối copolymer cũng là một phương pháp phổ biến ổn định các hạt nano kim loại chuyển tiếp. Copolymer khối đã được sử dụng vì nó cung cấp lớp bảo vệ tốt hơn.

Đã có nhiều loại copolymer khối đã được sử dụng như poly (ethylene oxide)-block-poly-2-vinylpyridine, polystyrene-b-poly-(sodium acrylate), tert-Bu acrylate-2-cinnamoyloxyethyl methacrylate, polystyrene-block-Poly-4-vinylpyridine. Các copolymer khối đã được sử dụng như chất ổn định cho các hạt nano palladium và Pt.

** Polymer mạch phân nhánh dendrimer*

Việc sử dụng dendrimer như là chất ổn định cho nano kim loại chuyển tiếp là một hiện tượng mới gần đây. Các tính năng bảo vệ của dendrimer phụ thuộc vào thế hệ của các dendrimer được sử dụng. Các các dendrimer thế hệ cao hơn có thể cung cấp hiệu quả việc bảo vệ cho các hạt nano kim loại.

Các loại phổ biến nhất của dendrimer được sử dụng trong việc tổng hợp các hạt nano kim loại keo: PAMAM dendrimers và PPI dựa dendrimers. Những loại dendrimer đã được sử dụng để chuẩn bị, Pt, palladium và các hạt nano keo lưỡng kim. Các dendrimer thế hệ cao hơn có khả năng bảo vệ các hạt nano kim loại chuyển tiếp, nhưng có thể dẫn đến hoạt tính xúc tác giảm nếu thế hệ dendrimer được sử dụng là quá cao.

** Chất phủ bề mặt*

Bề mặt kết hợp cả hai ổn định điện và steric để ổn định hạt nano kim loại chuyển tiếp trong dung dịch. Bề mặt có một nhóm đầu cực có thể tạo ra một lớp điện kép và một chuỗi lypophilic có thể cung cấp lực đẩy steric.

Một số loại surfactants đã được sử dụng là N, amoni clorua N-dimethyl-N-Cetyl-N-(2-hydroxyethyl), monoalkyl-monocationic surfactant, N-alkyl-N-(2-hydroxyethyl) amoni, amoni (Bu4N +)/ polyoxoanion,...

** Các phức chất ổn định khác*

Ngoài ra còn có nhiều loại phức chất đã được sử dụng để ổn định các hạt nano kim loại keo. Một số các phối tử bao gồm phosphines, thiols, và amines. Nano Pt, palladium, nickel, và các hạt nano vàng trong dung dịch keo đã được ổn định bằng cách sử dụng phối tử phosphine. Các hạt nano Pt và palladium cũng đã được tổng hợp bằng cách sử dụng octanethiols là phối tử.

**** Các phản ứng hóa học được xúc tác bởi các hạt nano kim loại:***

Một số loại phản ứng hóa học đã được xúc tác bằng cách sử dụng các xúc tác kim loại chuyển tiếp trong dung dịch dạng keo bao gồm: phản ứng ghép cặp chéo, phản ứng chuyển điện tử, phản ứng hydro hóa, và phản ứng phân hủy. Có rất nhiều loại phản ứng khác cũng đã được xúc tác bằng cách sử dụng các hạt nano kim loại chuyển tiếp trong dung dịch dạng keo. Ngoài ra, một lĩnh vực công nghiệp lớn sử dụng xúc tác kim loại, kim loại chuyển tiếp hỗ trợ là lĩnh vực pin nhiên liệu. Một số loại phản ứng được xúc tác bằng cách sử dụng xúc tác kim loại không đồng nhất.

**** Phản ứng trong pin nhiên liệu***

Các hạt nano kim loại được hỗ trợ đã được sử dụng rộng rãi trong nhiều xúc tác phản ứng kết hợp với methanol trực tiếp và các tế bào nhiên liệu ethanol. Một phần lớn của các phản ứng trong pin nhiên liệu đã được thực hiện bằng cách sử dụng các hạt nano kim loại chuyển tiếp được hỗ trợ trên các hình thức khác nhau của các-bon. Một số phản ứng trong pin nhiên liệu đã được thực hiện bằng cách sử

dụng các hạt nano kim loại chuyển tiếp được hỗ trợ bao gồm: oxy hóa methanol, oxy hóa ethanol, oxy hóa CO. Các hạt nano Pt và Pd-Ru được hỗ trợ trên các hình thức khác nhau của các-bon được sử dụng phổ biến nhất cho một loạt các phản ứng trong pin nhiên liệu.

** Phản ứng hydro hóa*

Nhiều phản ứng hydro hóa đã được xúc tác bởi nhiều loại khác nhau của các hạt nano kim loại. Một số phản ứng hydro hoá cụ thể đã được xúc tác bằng cách: sử dụng xúc tác kim loại chuyển tiếp được hỗ trợ bao gồm: hydro hóa benzene, hydro hóa cinnamaldehyde, hydro hóa N-heterocycles, hydro hóa arenes, hydro hóa propene, hydro hóa crotanaldehyde, hydro hóa ethylene, hydro hóa olefins.

** Khử và phản ứng phân hủy*

Có nhiều loại của phản ứng khử và phân hủy được xúc tác bởi xúc tác kim loại không đồng nhất. Một số loại phản ứng khử bao gồm: khử NO, khử SO_2. Một số phản ứng phân hủy đã được xúc tác bằng cách sử dụng các hạt nano kim loại, bao gồm: phân hủy của methane, phân hủy của acid formic, phân hủy của chlorodifluoromethane, phân hủy ammonia, phân hủy của acetylene. Nhiều loại khác nhau của các hạt nano kim loại đã được sử dụng để xúc tác khử và phản ứng phân hủy như: Pd và Pt.

** Các phản ứng ghép cặp chéo.*

Hai loại chính của phản ứng chéo khớp nối đã được xúc tác bằng cách sử dụng các hạt nano kim loại chuyển tiếp trong dung dịch dạng keo: phản ứng Suzuki và phản ứng Heck. Phản ứng Suzuki là một sự liên kết C-C hình thành phản ứng mà các cặp axit arylboronic và các halogenua aryl kết hợp hình thành biaryls. Phản ứng Heck là một liên kết C-C xảy ra do các arylation của alkene với halogenua aryl.

Nano Pd được sử dụng phổ biến nhất để xúc tác các phản ứng Suzuki trong khi Ru, Cu, và nano lưỡng kim bimetallic cũng được sử dụng nhưng ở mức độ ít hơn nhiều.

Phản ứng khớp nối chéo Heck đã được xúc tác bằng cách sử dụng các hạt nano kim loại chuyển tiếp trong dung dịch dạng keo: hạt

Pd, Ru và hạt hợp kim (Au, Ag, Pd) cũng đã được sử dụng như là chất xúc tác cho phản ứng Heck.

** Phản ứng chuyển điện tử*

Phản ứng chuyển điện tử cũng đã được xúc tác bằng cách sử dụng các hạt nano kim loại chuyển tiếp. Hạt nano Pt có hình dạng cầu, lập phương và tứ diện đã được nghiên cứu sử dụng như là chất xúc tác các phản ứng chuyển điện tử, giữa các ion hexacyanoferrate (III) và các ion thiosulfate. Các hạt nano tứ diện có bề mặt {111} là chất xúc tác năng động. Các hạt nano hình cầu có bề mặt {111} và {100} cũng có hoạt tính tương tự.

** Phản ứng hydro hóa*

Đây là phản ứng phổ biến nhất đã được thực hiện bằng cách sử dụng các hạt nano kim loại chuyển tiếp trong dung dịch dạng keo.

Ví dụ của một số loại phản ứng hydro hóa có xúc tác với các hạt nano kim loại keo, quá trình chuyển đổi bao gồm: hydro hóa benzen, cyclooctene hydrogenation, hydro hóa dehydrolinaloo, hydro hóa cinnamaldehyde,... Phản ứng hydro hóa đã được thực hiện bằng cách sử dụng nhiều loại khác nhau của nano kim loại chuyển tiếp keo như Pd, Pt, và Rh. Các hạt nano lưỡng kim cũng đã được sử dụng để xúc tác các phản ứng hydro hóa trong dung dịch keo.

** Phản ứng oxy hóa*

Đây là phản ứng rất quan trọng trong nhiều quá trình công nghiệp, và đã được xúc tác bởi các hạt nano kim loại keo quá trình chuyển đổi. Một số quá trình oxy hóa rất quan trọng trong ngành công nghiệp nhiếp ảnh màu bao gồm: các quá trình oxy hóa của DMPPD và TMPPD đã cho thấy tính xúc tác của các hạt nano palladium trong vi nhũ tương nước/AOT/heptan. Các quá trình oxy hóa của etylen đã được tiến hành với nano bạc ở dạng keo (được ổn định với nhiều Natri acrylate), và với nano vàng (ổn định với natri polyacrylate). Quá trình oxy hóa của cyclooctane đã được xúc tác bởi các hạt nano sắt trong vi nhũ tương đảo ngược và các hạt nano Ruthenium trong một hệ thống hai pha.

** Hỗ trợ chuyển đổi các hạt nano kim loại trong xúc tác không đồng nhất*

Trong xúc tác không đồng nhất, các hạt nano kim loại chuyển tiếp được hỗ trợ trong các chất nền khác nhau được sử dụng như là chất xúc tác. Các chất quan trọng cho các hạt nano kim loại chuyển tiếp được hỗ trợ là: Các-bon (C); Silica (SiO_2), Alumina (Al_2O_3), Titanium đi-oxít (TiO_2).

** Sự hấp phụ của các hạt nano vào chất hỗ trợ*

Các phương pháp phổ biến cho tổng hợp nano kim loại chuyển tiếp không đồng nhất là dựa trên sự hấp thụ của nano kim loại chuyển tiếp vào các loại chất hỗ trợ khác nhau. Quá trình hấp thụ liên quan đến việc tẩm các hạt nano dạng keo vào chất hỗ trợ, và rửa sạch các chất rắn thu được. Trong bước đầu tiên, các hạt nano keo được tổng hợp bằng cách sử dụng các phương pháp tổng hợp như đã nói ở trên. Có nhiều loại chất hỗ trợ khác nhau mà các hạt nano được ngâm tẩm vào như các-bon, silica, alumina, titan đi-oxít. Các-bon là chất hỗ trợ được sử dụng phổ biến nhất để tổng hợp nano kim loại chuyển tiếp không đồng nhất.

** Hợp chất tăng cường xúc tác*

Các-bon là chất hỗ trợ được sử dụng rộng rãi nhất cho việc tổng hợp các hạt nano kim qua quá trình hấp phụ. Hỗ trợ các-bon thường được sử dụng cho các phản ứng như quá trình oxy hóa điện của methanol, khử oxy, oxy hóa CO. Các hạt nano kim loại được các-bon hỗ trợ cũng được sử dụng để xúc tác các phản ứng khác chẳng hạn như phân hủy của methane, methanol carbonylation, quá trình oxy hóa của glycero. Nhiều loại hỗ trợ các-bon khác nhau đã được sử dụng cho quá trình hấp phụ vật liệu Vulcan XC-các-bon, ống nano các-bon, kim cương, các-bon đen, nano xốp, than chì, các-bon hoạt tính.

** Hỗ trợ Silica*

Các chất hỗ trợ dựa trên silica cũng được sử dụng cho hấp thụ của các hạt nano kim loại chuyển tiếp không đồng nhất. Một số loại của silica hỗ trợ trên đã được sử dụng bao gồm: silica diện tích bề mặt thấp, monolith silica, SBA, silica diện tích bề mặt cao, keo silica, silica xốp, MCM, Aerosil. Các hạt nano đã được sử dụng để xúc tác các phản ứng như hydro hóa benzene187, 195, hydro hóa cinnamaldehyde, phản ứng Heck giữa butyl acrylate và iodobenzene, oxy hóa CO189, Fischer-Tropsch, toluene hydrogenation, oxy hóa

acetoxylation của toluene, oxy hóa acetoxylation của butadiene, hydro hóa N-heterocycles. Một số các hạt nano kim loại chuyển tiếp phổ biến được hỗ trợ trên silica bao gồm Ni, Pd, Au, Co, Pt, Rh, Fe.

** Hỗ trợ Alumina*

Alumina cũng đã được sử dụng như là một hỗ trợ cho việc tổng hợp nano kim loại chuyển tiếp không đồng nhất. Một số phản ứng được xúc tác bằng cách sử dụng nano nhôm kim loại bao gồm: khử NO, hydro hóa arenes, hydro hóa propene, oxy hóa CO, tổng hợp amoniac. Các hạt nano kim loại đã được hỗ trợ trên alumina bao gồm Pt và Ru. Nano Pt dạng lập phương hỗ trợ trên alumina được sử dụng để xúc tác các phản ứng khử NO. Pt và Ru là các hạt nano kim loại phổ biến nhất được hỗ trợ trên alumina.

** Hỗ trợ Titanium đi-oxít*

Titanium đi-oxít cũng đã được sử dụng cho hấp phụ của các hạt nano kim loại chuyển tiếp trong quá trình hình thành nano không đồng nhất. Một số phản ứng được xúc tác bằng cách sử dụng các hạt nano kim loại có titan đi-oxít hỗ trợ quá trình chuyển đổi bao gồm: oxy hóa CO, khử SO_2, phân hủy của acid formic (HCHO), hydro hóa crotanaldehyde. Một số loại của các hạt nano kim loại chuyển tiếp đã được hỗ trợ trên TiO_2 bao gồm: Au, Pd, Au-Pd, Ru, Ag.

** Ghép các hạt nano vào chất hỗ trợ*

Một phương pháp khác ít phổ biến hơn của việc tổng hợp nano kim loại chuyển tiếp là các hạt nano kim loại chuyển tiếp ghép vào một chất hỗ trợ vững chắc. Hiện đã có nhiều liên kết hóa học khác nhau đã được sử dụng để cố định các hạt nano kim loại chuyển tiếp lên chất hỗ trợ. Một số các loại hỗ trợ đã được sử dụng trong phương pháp ghép tạo ra nano kim loại chuyển tiếp bao gồm keo polyacrylamide, hạt vi cầu polystyrene.

** Ghép vào keo polyacrylamide*

Một hỗ trợ được sử dụng trong phương pháp ghép tổng hợp nano kim loại chuyển tiếp là keo polyacrylamide. Chất keo Pt và Rh đã được cố định trên keo polyacrylamide với nhóm aminoethyl. Quá trình cố định xảy ra bởi sự hình thành liên kết amin qua phản ứng của các nhóm este có chức năng bảo vệ polymer, copolymer polyacrylate,

PVP/methyl với các chức năng amin của keo. Quá trình cố định không ảnh hưởng đến hình thái của quá trình ghép và quá trình lọc kim loại không xảy ra trong quá trình cố định

** Ghép vào hỗ trợ Polystyrene*

Một hỗ trợ đã được sử dụng trong phương pháp ghép là việc sử dụng hạt vi cầu polystyrene. Các hạt nano Pt đã được hỗ trợ trên vi cầu polystyrene có chứa bề mặt ghép PNIPAAm. Trong phương pháp này, việc chuyển tiền chất muối kim loại làm giảm sự hiện diện của các quả cầu nano polystyrene. Kết quả là, các chuỗi PNIPAAm sẽ ổn định các hạt nano Pt lên bề mặt của các vi cầu polystyrene. Quả cầu nano Polystyrene có chứa bề mặt ghép nhiều đã được sử dụng để tổng hợp nano Ag và Ru.

** Quang khắc*

Chùm tia điện tử đã được sử dụng để chế tạo các hạt nano kim loại chuyển tiếp lên các hỗ trợ khác nhau như silica và nhôm. Hạt nano Pt (50 nm) đã được chế tạo lên tấm wafer silicon và đã được sử dụng để xúc tác cho phản ứng hydro hóa ethylene ở áp suất cao. Các nghiên cứu về các trung gian phản ứng và tái cấu trúc bề mặt của màng hạt nano Pt được hình thành trên Al, Si, TiO_2 được sử dụng để xúc tác phản ứng hydro hóa olefin. Sự ổn định của màng bạc được hỗ trợ quang khắc trong cả hai phản ứng oxy hóa và khử đã được nghiên cứu. Sự ổn định nhiệt, hóa chất, và độ bám dính của màng hạt nano Pt được hỗ trợ trên Al_2O_3 cũng đã được khám phá. Người ta thấy rằng, trong sự hiện diện của nhiệt độ cao (1000 K), chân không cao (10^{-7} torr), và trong sự hiện diện của khí hydro 1 atm, kích thước miền trong các hạt phát triển lớn hơn, mà không có bất kỳ biến dạng đáng chú ý của các màng. Các hạt nano Pt được hỗ trợ quang khắc, và hỗ trợ trên Al_2O_3 đã được sử dụng để xúc tác phản ứng hydro hóa và khử của cyclohexane. Phản ứng hydro hóa ethylene xúc tác bởi các màng Pt được hỗ trợ trên alumina có thể được sử dụng để xác định diện tích bề mặt kim loại hoạt động trong loại hình này xúc tác nano này.

Tài liệu tham khảo:

1. Nguyen Viet Long, Toru Asaka, Takashi Matsubara, Masayuki Nogami, Shape-controlled synthesis of Pt-Pd core-shell nanoparticles exhibiting polyhedral morphologies by modified polyol method, Acta Materialia, 59 (7), 2011, 2901-2907 (IF: 3.781).

2. Nguyen Viet Long, Nguyen Duc Chien, Hirohito Hirata, Takashi Matsubara, Michitaka Ohtaki, Masayuki Nogami, Highly monodisperse cubic and octahedral rhodium nanocrystals: Their evolutions from sharp polyhedrons into branched nanostructures and surface-enhanced Raman scattering, Journal of Crystal Growth, 320 (1), 2011, 78-89 (IF: 1.737).

3. Nguyen Viet Long, Nguyen Duc Chien, Masaya Uchida, Takashi Matsubara, Jalem Randy and Nogami Masayuki, Directed and random self-assembly of Pt-Au nanoparticles, Materials Chemistry and Physics, Volume 124, Issues 2-3, 2010, 1193-1197 (IF: 2.353).

4. Nguyen Viet Long, Nguyen Duc Chien, Tomokatsu Hayakawa, Hirohito Hirata, Gandham Lakshminarayana, Masayuki Nogami, The synthesis and characterization of platinum nanoparticles: a method of controlling the size and morphology, Nanotechnology, 21 (3), p.035605, 2010 (IF: 3.979).

5. Nguyen Viet Long, Nguyen Duc Chien, Hirohito Hirata, Michitaka Ohtaki, Tomokatsu Hayakawa and Masayuki Nogami, Chemical synthesis and characterization of palladium nanoparticles, Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol. 1 035012, 2010. DOI: 10.1088/2043-6262/1/3/035012.

6. Nguyen Viet Long, Michitaka Ohtaki, Masayuki Nogami, Control of Morphology of Pt Nanoparticles and Pt-Pd Core-Shell Nanoparticles, Journal of novel carbon resource sciences, Kuyshu university, Volume 3, 2011, 40-44.

7. Nguyen Viet Long, Michitaka Ohtaki, Masaya Uchida, Randy Jalem, Hirohito Hirata, Nguyen Duc Chien, Masayuki Nogami, Synthesis and characterization of polyhedral Pt nanoparticles: Their

catalytic property, surface attachment, self-aggregation and assembly, Journal of Colloid and Interface Science, Volume 359, 2011, 339–350 (IF: 3.066).

8. Nguyen Viet Long, Tong Duy Hien, Toru Asaka, Michitaka Ohtaki, Masayuki Nogami, Journal of Alloys and Compounds, Synthesis and characterization of Pt-Pd nanoparticles with core-shell morphology: Nucleation and overgrowth of the Pd shells on the as-prepared and defined Pt seeds, Volume 509, Issue 29, 2011, 7702-7709 (IF: 2.134).

9. Nguyen Viet Long, Tong Duy Hien, Toru Asaka, Michitaka Ohtaki, Masayuki Nogami, Synthesis and characterization of Pt–Pd alloy and core-shell bimetallic nanoparticles for direct methanol fuel cells (DMFCs): Enhanced electrocatalytic properties of well-shaped core-shell morphologies and nanostructures, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 36, Issue 14, 2011, 8478-8491 (IF: 4.053).

10. Nguyen Viet Long, Michitaka Ohtaki, Tong Duy Hien, Masayuki Nogami, Effects of heat treatment and poly (vinylpyrrolidone) polymer on the electrocatalytic activity of polyhedral Pt nanoparticles towards their methanol oxidation, Colloid and Polymer Science, Volume 289, Number 12, 2011, 1373-1386, DOI: 10.1007/s00396-011-2460-6 (IF: 2.443).

11. Nguyen Viet Long, Tomokatsu Hayakawa, Takashi Matsubara, Nguyen Duc Chien, Michitaka Ohtaki and Masayuki Nogami, Controlled Synthesis and properties of palladium nanoparticles, Journal of Experimental Nanoscience, Volume 7, Issue 4, July 2012, pages 426-439 (IF: 1.011).

12. Nguyen Viet Long, Nguyen Duc Chien, Tomokatsu Hayakawa, Takashi Matsubara, Michitaka Ohtaki, Masayuki Nogami, Sharp cubic and octahedral morphologies of poly(vinylpyrrolidone)-stabilised platinum nanoparticles by polyol method in ethylene glycol: their nucleation, growth and formation mechanisms, Journal of Experimental Nanoscience, Volume 7, Issue 2, 2012, 133-149, DOI: 10.1080/17458080.2010.513017. (IF: 1.011).

13. Nguyen Viet Long, Michitaka Ohtaki, Tong Duy Hien, Randy Jalem, Masayuki Nogami, "Synthesis and characterization of polyhedral and non-polyhedral Pt nanoparticles: Effects of various nanoscale morphologies and structures on their electrocatalytic activity in fuel cell applications", Journal of Nanoparticle Research, Vol. 13, Issue 10, pp. 5177-5191. doi: 10.1007/s11051-011-0503-z, 2011 (IF: 3.25).

14. Nguyen Viet Long, Michitaka Ohtaki, Tong Duy Hien, Randy Jalem, Masayuki Nogami, A comparative study of Pt and Pt–Pd core–shell nanocatalysts, Electrochimica Acta 56 (2011) pp. 9133-9143. doi:10.1016/j.electacta.2011.07.090, 2011 (IF: 3.832).

15. Nguyen Viet Long, Michitaka Ohtaki, Ngo Van Nong, Cao Minh Thi, Masayuki Nogami, Structure and morphology of platinum nanoparticles with critical issues of low and high-index facets, Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol. 3 025005 (2012).

16. Nguyen Viet Long, Cao Minh Thi, Masayuki Nogami, Michitaka Ohtaki, Pt and Pd based catalysts with alloy, core-shell, and novel nanostructures for practical applications in next fuel cells: Patents and highlights, Recent Patents on Materials Science, Bentham Science Publishers, doi: 10.2174/1874212700121954648 (2012).

17. Nguyen Viet Long, Cao Minh Thi, Masayuki Nogami and Michitaka Ohtaki, Novel issues of morphology, size, and structure of Pt nanoparticles in chemical engineering: aggregation, agglomerate, assembly, and structural changes, New J. Chem., 2012,36, 1320-1334 (IF: 2.631) (2012).

18. Nguyen Viet Long, Cao Minh Thi, Masayuki Nogami, Michitaka Ohtaki, Experimental evidences of crystal nucleation and growth from homogeneous solution of platinum nanoparticles with most characteristic roughness heteromorphologies and nanostructures, Journal of Advanced Microscopy Research, Vol. 7, 1–20, (2012).

19. Nguyen Viet Long, Cao Minh Thi, Masayuki Nogami, and Michitaka Ohtaki, New experimental evidences of Pt-Pd bimetallic nanoparticles with core-shell configuration and highly fine-ordered nanostructures by high-resolution electron transmission microscopy, J. Phys. Chem. C. 2012, 116 (22), pp 12265–12274, (IF: 4.805) (2012).

VÀI NÉT VỀ CÁC TÁC GIẢ



Pgs.Ts. CAO MINH THÌ

Quá trình đào tạo:

- Năm 1960: Tốt nghiệp Khoa Vật lý – Trường Đại học Sư phạm Hà Nội,

- Năm 1970: Tốt nghiệp Tiến sĩ Vật lý, chuyên ngành Toán Lý tại trường Đại học Tổng hợp Lô-mô-nô-xốp, Mát-cơ-va - Liên Xô (cũ), nay là Liên Bang Nga.

- Năm 1984: Phong hàm Phó Giáo sư.

Quá trình công tác:

- 1960: Giảng viên tại Khoa Vật Lý – Trường Đại học Sư phạm Hà Nội,

- 1966: Nghiên cứu sinh tại Liên Bang Nga,

- 1972 – 1975: Giảng viên Đại học Sư phạm Hà Nội,

- 1975: Phó hiệu trưởng Đại học Sư phạm Tp.Hồ Chí Minh,

- 1981: Hiệu trưởng Cao đẳng Sư phạm Tp.Hồ Chí Minh,

- 1989: Giám đốc Sở Giáo dục – Tp.Hồ Chí Minh,

- Hiện nay là phó chủ tịch Trung ương Hội Vật lý Việt Nam, Chủ tịch hội Vật lý Tp.Hồ Chí Minh.

Các công trình và bài báo:

1. Nguyen Viet Long, Michitaka Ohtaki, Ngo Van Nong, **Cao Minh Thi**, Masayuki Nogami, Structure and morphology of platinum nanoparticles with critical issues of low and high-index facets, Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol. 3 025005 (2012).

2. Nguyen Viet Long, **Cao Minh Thi**, Masayuki Nogami, Michitaka Ohtaki, Pt and Pd based catalysts with alloy, core-shell, and novel nanostructures for practical applications in next fuel cells: Patents and highlights, Recent Patents on Materials Science, Bentham Science Publishers, doi: 10.2174/18742127001219546448 (2012).

3. Nguyen Viet Long, **Cao Minh Thi**, Masayuki Nogami and Michitaka Ohtaki, Novel issues of morphology, size, and structure of Pt nanoparticles in chemical engineering: aggregation, agglomerate, assembly, and structural changes, New J. Chem., 2012, 36, 1320 - 1334 (IF: 2.631) (2012).

4. Nguyen Viet Long, **Cao Minh Thi**, Masayuki Nogami, Michitaka Ohtaki, Experimental evidences of crystal nucleation and growth from homogeneous solution of platinum nanoparticles with most characteristic roughness heteromorphologies and nanostructures, Journal of Advanced Microscopy Research, Vol. 7, 1 – 20, (2012).

5. Nguyen Viet Long, **Cao Minh Thi**, Masayuki Nogami, and Michitaka Ohtaki, New experimental evidences of Pt-Pd bimetallic nanoparticles with core-shell configuration and highly fine-ordered nanostructures by high-resolution electron transmission microscopy, J. Phys. Chem. C, 2012, 116 (22), pp 12265 – 12274, (IF: 4.805) (2012).

6. Anh T. H. Le, Nam H. Vu, Thach S. Dinh, **Thi M. Cao** and Hung M. Le, Molecular dynamics investigations of chlorine peroxide dissociation on a neural network ab initio potential energy surface, Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta), Volume 131, Number 3 (2012), 1158.

7. Nam H Vu, Hieu V Le, **Thi M Cao**, Viet V Pham, Hung M Le and Duc Nguyen-Manh, *Anatase–rutile phase transformation of titanium đi-oxít bulk material: a DFT C U approach*, J. Phys.: Condens. Matter 24 (2012) 405501 (10pp).

8. Platinum and Palladium Nanostructured Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells and Direct Methanol Fuel Cells, Nguyen Viet Long[1,2,3,4,(*)], **Cao Minh Thi**[5], Masayuki Nogami[3], and Michitaka Ohtaki[1].

Sách đã xuất bản:

1. Nguyễn Hữu Mình, **Cao Minh Thì**, Đỗ Chiêu Hà, *Lý thuyết tương đối và điện động lực học*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, 2012.

2. Nguyen Viet Long, **Cao Minh Thi**, Masayuki Nogami, Michitaka Ohtaki, Syntheses and Characterizations of Platinum and Palladium Based Nanoparticles with Issues of Heat Treatment, Stability and Durability in Catalyst Engineering, A chapter: in a Book: Heat treatment, InTech (8/2012) (Accepted).



Ts. NGUYỄN VIỆT LONG

Quá trình đào tạo:

- 1993 – 1997: Sinh viên Khoa Vật lý, trường Đại học Sư phạm Hà Nội, Việt Nam.

- 1997 – 1999: Học viên cao học tại Viện đào tạo quốc tế về Khoa học Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, Việt Nam,

- 2001 - 2007: Nghiên cứu sinh tại Viện đào tạo quốc tế về Khoa học Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, Việt Nam,

- 2009 - 2010: Nghiên cứu sau tiến sĩ tại Viện Công nghệ Nagoya, Nhật Bản,

- 2010 đến nay: Nghiên cứu sau tiến sĩ tại Đại học Kyushu, Nhật Bản,

- 2011 đến nay: Nghiên cứu viên tại PTN Công nghệ Nano, Đại học quốc gia Tp. Hồ Chí Minh,

Phản biện cho các tạp chí quốc tế:

1. Materials Chemistry and Physics (Elsvier Publishers),

2. International Journal of Hydrogen Energy (Elsvier Publishers),

3. Journal of Nanoparticle Research (Springer Publishers),

4. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects (Elsvier Publishers),

5. Chinese Journal of Catalysis (Elsvier Publishers),

6. Catalysis Science & Technology, Royal Society of Chemistry (RSC) Publishers,

7. Current Nanoscience (Bentham Science Publishers),

8. Chemical Communications - Publishers RSC (Royal Society of Chemistry in Europe),

9. The European Physical Journal - Applied Physics (EPJ-AP),

10. International Journal of Molecular Sciences (IJMS), MDPI Publishing, Basel, Switzerland,

11. Polymer Chemistry, Royal Society of Chemistry (RSC) Publishers,

12. Energy & Environmental Science, Royal Society of Chemistry (RSC), Thomas Graham House, UK,

13. ACS Applied Materials & Interfaces, (American Chemical Society), US,

Các công trình và bài báo:

1. **Nguyen Viet Long**, Toru Asaka, Takashi Matsubara, Masayuki Nogami, Shape-controlled synthesis of Pt-Pd core-shell nanoparticles exhibiting polyhedral morphologies by modified polyol method, Acta Materialia, 59 (7), 2011, 2901-2907 (IF: 3.781).

2. **Nguyen Viet Long**, Nguyen Duc Chien, Hirohito Hirata, Takashi Matsubara, Michitaka Ohtaki, Masayuki Nogami, Highly monodisperse cubic and octahedral rhodium nanocrystals: Their evolutions from sharp polyhedrons into branched nanostructures and surface-enhanced Raman scattering, Journal of Crystal Growth, 320 (1), 2011, 78-89 (IF: 1.737).

3. **Nguyen Viet Long**, Nguyen Duc Chien, Masaya Uchida, Takashi Matsubara, Jalem Randy and Nogami Masayuki, Directed and

random self-assembly of Pt-Au nanoparticles, Materials Chemistry and Physics, Volume 124, Issues 2-3, 2010, 1193-1197 (IF: 2.353).

4. **Nguyen Viet Long**, Nguyen Duc Chien, Tomokatsu Hayakawa, Hirohito Hirata, Gandham Lakshminarayana, Masayuki Nogami, The synthesis and characterization of platinum nanoparticles: a method of controlling the size and morphology, Nanotechnology, 21 (3), p.035605, 2010 (IF: 3.979).

5. **Nguyen Viet Long**, Nguyen Duc Chien, Hirohito Hirata, Michitaka Ohtaki, Tomokatsu Hayakawa and Masayuki Nogami, Chemical synthesis and characterization of palladium nanoparticles, Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol. 1 035012, 2010.

6. **Nguyen Viet Long**, Michitaka Ohtaki, Masayuki Nogami, Control of Morphology of Pt Nanoparticles and Pt-Pd Core-Shell Nanoparticles, Journal of novel carbon resource sciences, Kuyshu university, Volume 3, 2011, 40-44.

7. **Nguyen Viet Long**, Michitaka Ohtaki, Masaya Uchida, Randy Jalem, Hirohito Hirata, Nguyen Duc Chien, Masayuki Nogami, Synthesis and characterization of polyhedral Pt nanoparticles: Their catalytic property, surface attachment, self-aggregation and assembly, Journal of Colloid and Interface Science, Volume 359, 2011, 339–350 (IF: 3.066).

8. **Nguyen Viet Long**, Tong Duy Hien, Toru Asaka, Michitaka Ohtaki, Masayuki Nogami, Journal of Alloys and Compounds, Synthesis and characterization of Pt-Pd nanoparticles with core-shell morphology: Nucleation and overgrowth of the Pd shells on the as-prepared and defined Pt seeds, Volume 509, Issue 29, 2011, 7702-7709 (IF: 2.134).

9. **Nguyen Viet Long**, Tong Duy Hien, Toru Asaka, Michitaka Ohtaki, Masayuki Nogami, Synthesis and characterization of Pt–Pd alloy and core-shell bimetallic nanoparticles for direct methanol fuel cells (DMFCs): Enhanced electrocatalytic properties of well-shaped core-shell morphologies and nanostructures, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 36, Issue 14, 2011, 8478-8491 (IF: 4.053).

10. **Nguyen Viet Long**, Michitaka Ohtaki, Tong Duy Hien, Masayuki Nogami, Effects of heat treatment and poly (vinylpyrrolidone)

polymer on the electrocatalytic activity of polyhedral Pt nanoparticles towards their methanol oxidation, Colloid and Polymer Science, Volume 289, Number 12, 2011, 1373-1386, (IF: 2.443).

11. **Nguyen Viet Long**, Tomokatsu Hayakawa, Takashi Matsubara, Nguyen Duc Chien, Michitaka Ohtaki and Masayuki Nogami, Controlled Synthesis and properties of palladium nanoparticles, Journal of Experimental Nanoscience, Volume 7, Issue 4, July 2012, pages 426-439 (IF: 1.011).

12. **Nguyen Viet Long**, Nguyen Duc Chien, Tomokatsu Hayakawa, Takashi Matsubara, Michitaka Ohtaki, Masayuki Nogami, Sharp cubic and octahedral morphologies of poly (vinylpyrrolidone)-stabilised platinum nanoparticles by polyol method in ethylene glycol: their nucleation, growth and formation mechanisms, Journal of Experimental Nanoscience, Volume 7, Issue 2, 2012, 133-149, doi: 10.1080/17458080.2010.513017. (IF: 1.011).

13. **Nguyen Viet Long**, Michitaka Ohtaki, Tong Duy Hien, Randy Jalem, Masayuki Nogami, "Synthesis and characterization of polyhedral and non-polyhedral Pt nanoparticles: Effects of various nanoscale morphologies and structures on their electrocatalytic activity in fuel cell applications", Journal of Nanoparticle Research, Vol. 13, Issue 10, pp. 5177-5191. 2011 (IF: 3.25).

14. **Nguyen Viet Long**, Michitaka Ohtaki, Tong Duy Hien, Randy Jalem, Masayuki Nogami, A comparative study of Pt and Pt–Pd core–shell nanocatalysts, Electrochimica Acta 56 (2011) pp. 9133-9143, 2011 (IF: 3.832).

15. **Nguyen Viet Long**, Michitaka Ohtaki, Ngo Van Nong, Cao Minh Thi, Masayuki Nogami, Structure and morphology of platinum nanoparticles with critical issues of low and high-index facets, Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol. 3 025005 (2012).

16. **Nguyen Viet Long**, Cao Minh Thi, Masayuki Nogami, Michitaka Ohtaki, Pt and Pd based catalysts with alloy, core-shell, and novel nanostructures for practical applications in next fuel cells: Patents and highlights, Recent Patents on Materials Science, Bentham Science Publishers, doi: 10.2174/1874212700121954648 (2012).

17. **Nguyen Viet Long**, Cao Minh Thi, Masayuki Nogami and Michitaka Ohtaki, Novel issues of morphology, size, and structure of Pt nanoparticles in chemical engineering: aggregation, agglomerate, assembly, and structural changes, New J. Chem., 2012,36, 1320-1334 (IF: 2.631) (2012).

18. **Nguyen Viet Long**, Cao Minh Thi, Masayuki Nogami, Michitaka Ohtaki, Experimental evidences of crystal nucleation and growth from homogeneous solution of platinum nanoparticles with most characteristic roughness heteromorphologies and nanostructures, Journal of Advanced Microscopy Research, Vol. 7, 1–20, (2012).

19. **Nguyen Viet Long**, Cao Minh Thi, Masayuki Nogami, and Michitaka Ohtaki, New experimental evidences of Pt-Pd bimetallic nanoparticles with core-shell configuration and highly fine-ordered nanostructures by high-resolution electron transmission microscopy, J. Phys. Chem. C, 2012, 116 (22), pp 12265–12274, (IF: 4.805) (2012).

20. Phan Thi Hong Thuy, Tran Phu Duy, Dang Mau Chien, Truong Giang Bui, **Viet Long Nguyen**, Hien Duy Tong, Glucose Biosensor Based On Platinum Nanowires: A Clinical Study, Int. J. Nanotechnology, 2012 (Accepted).

21. Van Binh Pham, Hien Le Thi, Xuan Thanh Tung Pham, Van Vinh To, Ngoc Thuy Duong Dang, Thi Thanh Tuyen Le, Truong Giang Bui, **Viet Long Nguyen**, Mau Chien Dang and Duy Hien Tong, Detection of biomarker P53 mutated gene by a silicon nanowire nanosensor, Int. J. Nanotechnology, 2012 (Accepted).

Sách đã xuất bản:

1. **Nguyen Viet Long**, Cao Minh Thi, Masayuki Nogami, Michitaka Ohtaki, Syntheses and Characterizations of Platinum and Palladium Based Nanoparticles with Issues of Heat Treatment, Stability and Durability in Catalyst Engineering, A chapter: in a Book: Heat treatment, InTech (8/2012) (Accepted).



Ths. PHẠM VĂN VIỆT

Quá trình đào tạo:

- 2009: Cử nhân Vật lý, Trường Đại học Khoa học tự nhiên – Đại học quốc gia Tp. Hồ Chí Minh (chương trình Cử nhân tài năng).

- 2012: Thạc sĩ "Vật liệu và Linh kiện Nano" – Trường Đại học Công nghệ - Đại học quốc gia Hà Nội.

- Hiện nay đang công tác tại Khoa Khoa học Vật liệu, Trường Đại học khoa học tự nhiên – Đại học quốc gia Tp. Hồ Chí Minh.

Các giải thưởng:

+ Giải nhì "Sinh viên Nghiên cứu khoa học" cấp trường năm học 2008 – 2009.

+ Giải nhì "Sinh viên Nghiên cứu khoa học cấp thành – Eureka lần thứ 11" năm 2009.

+ Cán bộ trẻ tiêu biểu trường Đại học Khoa học tự nhiên – Đại học quốc gia Tp. Hồ Chí Minh năm 2011.

+ Cán bộ trẻ tiêu biểu Đại học quốc gia Tp. Hồ Chí Minh năm 2011.

Các công trình và bài báo:

1. **Pham Van Viet**, Le Van Hieu, Nguyen Duc Hao, "*Crystal structure of Vanadium pentoxide thin films on the transparent electrodes*", 6[th] National Conference of Solid Physics and Materials Science, Da Nang, Viet Nam, 2009, p.513 – 517.

2. Le Van Hieu, Nguyen Duc Hao, **Pham Van Viet**, Le Dinh Thuong, "*Survey electrochromic of Vanadium pentoxide thin films were manufactured by magnetron DC sputtering method*", 6[th] National Conference of Solid Physics and Materials Science, Da Nang, Viet Nam, 2009.

3. **Pham Van Viet**, Le Van Hieu, Nguyen Si Hoai Vu, Le Chinh Tam, "*Synthesis of Tio_2 nanostructured material by sol gel method* ", Advances in optics, photonics, spectroscopy & Application VI, Ha Noi, Viet Nam, 2011, ISSN 1859 – 4271, p.606 – 612.

4. **Phạm Văn Việt**, Cao Minh Thì, Lê Văn Hiếu, "Chế tạo và khảo sát một số tính chất đặc trưng của màng mỏng TiO_2", Tạp chí Đại học Sài Gòn, ISSN 1859 – 3208, tr.84 – 90, số 08, tháng 02 năm 2012.

5. **Viet V. Pham**, Diem N. Nguyen, Thach S. Dinh, Thi M. Cao, Hieu V. Le, "*Synthesis of TiO_2 of nanorods by hydrothermal method*", Hội nghị vật lý chất rắn và khoa học vật liệu toàn quốc lần thứ 6 (spms-2011).

6. Nam H Vu, Hieu V Le, Thi M Cao, **Viet V Pham**, Hung M Le and Duc Nguyen-Manh, Anatase–rutile phase transformation of titanium dioxide bulk material: a DFT C U approach, J. Phys.: Condens. Matter 24 (2012) 405501 (10pp).